

Zur Kinetik und Morphologie der Auflösung von Korund

**Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin**

**vorgelegt von
Bernd Siesmayer
aus Lötzen**

1973

Digitized by the Internet Archive
in 2026

Zur Kinetik und Morphologie der Auflösung von Korund

Inaugural-Dissertation

**zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin**

vorgelegt von

Bernd Siesmayer

aus Lötzen



1. Gutachter: Prof. Dr. W. Franke
2. Gutachter: Prof. Dr. R. Lacmann

Tag der mündlichen Prüfung:

28. 9. 73

INHALT	SEITE
1	P R O B L E M S T E L L U N G 5
2	L I T E R A T U R Ü B E R S I C H T 7
3	A L L G E M E I N E G R U N D L A G E N . . 29
3.1	ÜBERSICHT. 29
3.2	FLÄCHENSPEZIFISCHE ADSORPTION. 29
3.3	LÖSUNGSFLÄCHEN 30
3.4	LÖSUNGSENDKÖRPER 38
3.5	STRUKTUR 38
4	E X P E R I M E N T E L L E R T E I L . . . 42
4.1	UNTERSUCHUNGSMETHODEN UND APPARATUREN. 42
4.2	REAKTION VON KORUND-EINKRISTALL-KUGELN MIT SAUREN LÖSUNGEN. 45
4.2.1	H_3PO_4 45
4.2.2	HF 65

INHALT	SEITE
4.3	REAKTION VON KORUND-EINKRISTALL-KUGELN MIT SCHMELZEN. 68
4.3.1	$K_2S_2O_7$ 68
4.3.2	$Na_2B_4O_7$ 78
4.3.3	V_2O_5 86
4.3.4	System $PbO-PbF_2$ 90
4.4	REAKTION VON KORUND-EINKRISTALL-KUGELN MIT HYDROTHERMALEN LÖSUNGEN. 98
4.4.1	K_3PO_4 102
4.4.2	K_2HPO_4 106
4.4.3	KH_2PO_4 108
4.4.4	K_2SiO_3 111
4.4.5	K_2CO_3 114
4.4.6	KF 116
4.4.7	NaF 118
4.5	AUFLÖSUNG VON KORUND-HOHLHALBKUGELN. . . 120
5	ZUSAMMENFASSUNG UND ERGEBNISSE 126
6	TABELLEN 130
7	LITERATUR 140

1 P R O B L E M S T E L L U N G

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen einer Reihe von Untersuchungen zur Morphologie und Kinetik der Mineralauflösung. Bislang wurden einige Verbindungen mit einfachem Gitteraufbau untersucht, so aus der Gruppe der AX-Gittertypen mit der Koordinationszahl 6: Periklas MgO , aus der Gruppe der AX_2 -Gittertypen: Rutil TiO_2 mit der Kationen-Koordinationszahl 6 und Quarz SiO_2 mit der Kationen-Koordinationszahl 4.

Bevorzugt untersucht wurden dabei solche Minerale, die wegen ihrer Verwendung für hochfeuerfeste Ofenauskleidungen auch technisches Interesse beanspruchen dürfen. Aus diesem Grund wurden vorangegangene Untersuchungen auch auf Magnesiumaluminium-Spinell MgAl_2O_4 (Fp: 2115°C) und Mullit $2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ (Fp: 1810°C) ausgedehnt.

In allen Fällen wurde die Auflösung von Probekörpern, meist Kugeln, in Schmelzen, Lösungen und hydrothermalen Phasen aus kinetischer und morphologischer Sicht behandelt; vgl. dazu HEIMANN, FRANKE und WILLGALLIS (1-11), ILTER (12) und SIESMAYER (13).

In gleicher Weise soll Korund $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Fp: 2050°C), seiner guten physikalischen Eigenschaften wegen als Werkstoff weit verbreitet, auf seine chemische Resistenz

untersucht werden. In der Technik findet er vielfach als polykristallines Sintermaterial (Ofenauskleidungen, Wannensteine für Glashäfen) und auf speziellen Gebieten als Einkristall (LASER) Verwendung. Die hohen optischen Anforderungen, die an polierte Anschliffe sowie LASER-Kristalle gestellt werden, bedingen eine exakte Oberflächenbeschaffenheit. Herkömmliche Polierverfahren hinterließen stets eine gewisse Rauigkeit, so daß für diesen Zweck auf chemischer Basis Polierverfahren entwickelt wurden. Hierfür eignen sich besonders Schmelzen von Metalloxiden. Entgegen anderen Ätzmitteln bewirken diese eine tangentielle Abtragung der Auflösungsfläche und ergeben so die mit mechanischen Mitteln nicht erreichbare Hochglanzpolitur. Aus naheliegenden Gründen soll bei diesem Verfahren eine flächenspezifische Auflösung des Kristalls unterbunden werden.

Bei der Glasherstellung wird häufig Korund für Hafenauskleidungen verwendet. Die korrodierenden Schmelzen sind von komplexer Zusammensetzung. Die durch Dreiphasen-Grenzen auftretenden Effekte (flux-line-attack, upward-drilling) überdecken die Auflösungsmorphologie des Einkristalls, so daß die Beobachtung und Deutung flächenspezifischer Auflösung nahezu unmöglich ist.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist es, die Auflösung von Korund in einfachen und überschaubaren Systemen

zu untersuchen. Ausgehend von Einkristall-Kugeln als Probekörper, soll hier die Ausbildung des Lösungsendkörpers unter Berücksichtigung kinetischer und morphologischer Aspekte im Vordergrund stehen.

2 L I T E R A T U R Ü B E R S I C H T

In den Arbeiten, die sich mit der Auflösung von Korund befassen, werden als Untersuchungssubstanzen Einkristalle sowie Körnerpräparate und Sinterkörper verwendet. Die Ätzverfahren lassen sich in zwei Gruppen einteilen: chemische und thermische.

Aus der Literatur sollen die wichtigsten Arbeiten herausgegriffen werden, die zur Kenntnis der Kinetik und Morphologie der Korund-Auflösung beitragen. Die Aufmerksamkeit wird hierbei auf die Lösungserscheinungen, Ätztechniken und Lösungsmittel gelenkt.

Die Untersuchungen am Korund vor 1900 beschränken sich auf natürliche Vorkommen. Nach 1900 ist vorwiegend synthetischer Korund Gegenstand des wissenschaftlichen Interesses.

Kristallformen und Ätzfiguren von Korunden aus Ceylon, Australien, Montana, Burma und Kaschmir beschreiben BRAUNS (14), PRATT (15), BAUER (16) und BOWMAN (17).

Zwei Arbeiten von GOLDSCHMIDT und SCHRÖDER (18, 19) und MELCZER (20) sind in diesem Zusammenhang erwähnenswert. GOLDSCHMIDT gibt eine Aufstellung sämtlicher damals bekannter Flächen des Korund. Leider sind diese Angaben nicht unmittelbar verwertbar, da er gegenüber anderen Autoren wie z.B. J.D. und E.S. DANA (21) eine eigene Aufstellung der Kristalle wählte. Das drückt sich darin aus, daß die Rhomboedernormalen nicht den Winkel $\varphi = 30^\circ$ mit den zweizähligen a-Achsen bilden, sondern auf diesen Achsen selbst liegen ($\varphi = 0^\circ$). Somit sind bei gegebenen φ -Werten Pyramiden- und Rhomboederflächen in der Indizierung miteinander vertauscht.

MELCZER gibt außer der Vermessung von Kristallflächen und der Berechnung von Brechungsindizes natürlicher und synthetischer Korunde ein neues Achsenverhältnis c/a an. Gegenüber MILLER (22) ($c/a = 1,363$), GOLDSCHMIDT ($c/a = 1,3636$) und ZACHARIASEN (23) ($c/a = 1,366$) wird der Wert $c/a = 1,3652$ ermittelt.

Röntgenstruktur-Untersuchungen am Korund werden erstmalig von PAULING und HENDRICKS (24) durchgeführt, Später wird die Struktur von NEWNHAM und DE HAAN (25) verfeinert. Diese Ergebnisse beziehen sich ausschließlich auf synthetische Kristalle. Die Verarbeitung der nach dem Flammenschmelzverfahren hergestellten Korund-Einkristalle (vgl. VERNEUIL (26), FREMY und FEIL (27)) bereitet stets Schwierigkeiten. Aufgrund innerer Spannungen, die auf zu schnelles Abkühlen zurückzuführen sind, zerspringen die Kristalle. KVAPIL (28-30) untersucht den Einfluß der Temperung solcher Korundbirnen und stellt die Wachstumsorientierung dieser Einkristalle fest.

SEEBACH (31) untersucht die Morphologie des Lösungskörpers an synthetisch hergestellten Korundtropfen, die zu Kugeln mit einem Durchmesser von 5 mm geschliffen und poliert wurden. Diese Kugeln werden mit Kaliumbisulfat-Schmelze behandelt. Anhand von Lichtfiguren, stereographischen Projektionen und Winkeltabellen wird das Ätzen einer Kugel bis zum Lösungsendkörper beschrieben. Nach einer Reaktionszeit von 3 Minuten zeigen Korundkugeln Ätzerscheinungen nur in der Prismenzone, nach 5 Minuten an den $[0001]$ -Polen gerundete, zusammenhängende Lösungsflächen, die noch mit zahlreichen kleinen Ätzfiguren bedeckt sind. Nach zwei Stunden wird ein Endkörper mit einer Flächenkombination aus Skalenoeder $[41\bar{5}4]$ mit einem bzw. mehreren Rhomboedern erhalten. Detaillierte

Angaben über die jeweiligen Reaktionstemperaturen werden durch die Beschreibung der Tiefe der Rotglut der Schmelze ersetzt. Der Verfasser stellt fest, daß die Korrosion einer Korundkugel in der Prismenzone beginnt, bei längerer Einwirkung der KHSO_4 -Schmelze aber in anderen Richtungen überwiegt, und zwar (gemessen an der Abnahme des ursprünglichen Kugeldurchmessers) in der Richtung der Hauptachse von ca. 32 %, in der Richtung der mittleren Rhomboedernormalen von ca. 35 %, in der Richtung der Normalen auf $[11\bar{2}0]^*$ von 13 % und in der Richtung der Normalen auf $[10\bar{1}0]$ von 6 %.

Von SCHEUPLEIN und GIBBS (32, 33) kann an Korund-Einkristallen nachgewiesen werden, daß das Auftreten von Ätzfiguren nicht von Fehlstellen im inneren Aufbau des Kristalls, sondern im wesentlichen von null- bzw. ein-dimensionalen Versetzungen abhängt. Dreizählige Ätzfiguren, hervorgerufen durch 90 %-ige Phosphorsäure bei 320° bzw. 375°C im Zeitraum von fünf Minuten, werden auf Basis- und Prismenflächen sowie auf Flächen, die der Lage um $[10\bar{1}1]$ und $[20\bar{2}1]$ nahekommen, beobachtet. Anhand von mikrophotographischen Aufnahmen wird die Ätzgrubendichte der hochglanzpolierten Kristallflächen wiedergegeben. Zwei Arten von dreizähligen Ätzgruben auf den Flächen nahe $[10\bar{1}1]$ und $[20\bar{2}1]$ können beobachtet werden, und zwar größere, die auf Prismen- und kleinere, die auf Basisgleitung zurückzuführen sind. Es zeigt sich, daß

* vgl. S. 34, Kennzeichnung von Lösungsflächen

die aufgrund der Ätzgruben erkennbare Struktur der Versetzungen auf Kristallflächen mit Basisgleitung sehr empfindlich von der Temperaturkonstanz bei der Deformation, d.h. Erzeugung von Gleitebenen, abhängig sind. Bei 2000°C gebogene Kristalle z.B. zeigen entsprechend der Gleitflächenspür angeordnete Versetzungen. Außer orientiert geschnittenen Einkristallen werden Korund-Einkristall-Kugeln von 1,6 cm Durchmesser geätzt. Auf der Kugeloberfläche läßt sich bei gleicher Versuchsdurchführung eine unterschiedliche Ätzgrubendichte erkennen. Teile der Kugeloberfläche, die den kristallographischen Richtungen $[0001]$, $[10\bar{1}1]$ und $[20\bar{2}1]$ entsprechen, zeigen eine Häufung von Ätzgruben, andere Bereiche der Oberfläche werden bei gleicher Reaktionsdauer nicht geätzt.

ALFORD und STEPHENS (34,35) beschreiben Ätztechniken für (0001)- und $(11\bar{2}0)$ -Flächen an Rubin und Saphir. In 85 %-iger Phosphorsäure werden Basisflächen bei 425°C 120-180 Sekunden lang "poliert". Dreizählige, gerundete Ätzgruben bilden sich bei der Behandlung mit KHSO_4 -Schmelze bei 675°C im Zeitraum von 15-25 Sekunden. Das aktive Ätzmittel bei 675°C ist $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$. $(11\bar{2}0)$ -Flächen werden mit K_3AlF_6 bei 1000°C 30 bis 60 Sekunden lang "poliert". Der von der abkühlenden Schmelze anhaftende Film wird von den Proben mit warmer Phosphorsäure abgelöst. Anschließend wird in KHSO_4 -Schmelze bei 675°C 135 Sekunden

lang geätzt. Es bilden sich viereckig gerundete Ätzgruben. Alle Polier- und Ätzvorgänge werden in Platintiegeln vorgenommen. Die Proben werden dabei in offene Platinkörbchen gelegt und vor der chemischen Behandlung bereits auf die Versuchstemperatur gebracht, um einen thermischen Schock zu vermeiden. Mit Hilfe dieser Äzstechniken werden quantitative Untersuchungen der Versetzungsstrukturen in Korund-Einkristallen in Abhängigkeit von Wachstumsbedingungen, Kristallorientierung, Chromgehalt und Temperaturbehandlung durchgeführt. Die Dichte der prismatischen Stufenversetzungen, welche in Ebenen $(11\bar{2}0)$ mit Burgersvektoren in $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ liegen, beträgt bei Saphir $3,0 \cdot 10^5/\text{cm}^2$, bei Rubin mit höherem Cr_2O_3 -Gehalt $3,8 \cdot 10^5/\text{cm}^2$. Die Versetzungen auf der Basis (0001) sind mit einer Dichte von $2,0 \cdot 10^6/\text{cm}^2$ um eine Größenordnung häufiger, unabhängig von Cr_2O_3 -Gehalt. Durch Tempern bei 2000°C verringert sich die Versetzungsdichte um 35 bis 80 %. Gleitlinien, die die Hauptursache für das Auftreten von Versetzungen sind, lösen sich auf. Außerdem tritt beim Tempern Polygonisierung ein. Gegenüber VERNEUIL-Kristallen weisen unter Verwendung von Flußmitteln (PbO/PbF_2), hergestellte Kristalle in der Regel eine geringere Versetzungsdichte ($1 \times 10^2/\text{cm}^2$) auf. Es wird aber beobachtet, daß einige kleine Bereiche der Flächen Versetzungsdichten bis $1 \times 10^7/\text{cm}^2$ aufweisen, und zwar wenn Bestandteile der Schmelze im Gitter eingeschlossen waren.

EDWARDS und HUANG (36) versuchen zu klären, ob es eine Beziehung zwischen Whiskerwachstumsstellen und Ätzgruben an Versetzungen in Saphir-Einkristallen gibt. In vorangegangenen Versuchen werden bereits von EDWARDS und HAPPEL, jr. (37) festgestellt, daß Whisker auf Al_2O_3 -Kristallflächen in Richtung der Schraubenversetzungen wachsen. Im Experiment soll durch Ätzen bewiesen werden, ob die Whisker an der Stelle aufwachsen, wo die Schraubenversetzungen an der Kristalloberfläche ausstechen. Orientiert geschnittene Kristallflächen (1120), (1101) und (0001) der Prismen- (1120) (Burgersvektor in $\langle 10\bar{1}0 \rangle$) und Basisgleitsysteme (0001) (Burgersvektor in $\langle 11\bar{2}0 \rangle$) werden bei 1400°C zwei Stunden lang im Rohrofen unter H_2 -Atmosphäre mit Aluminiumfeilspänen erhitzt, anschließend wird in Phosphorsäure bei 320°C auf (0001)-Flächen, 375°C auf ($1\bar{1}01$)-Flächen und in KHSO_4 bei 675°C auf ($11\bar{2}0$)-Fläche geätzt. Teilweise wird auch umgekehrt verfahren, daß erst geätzt und anschließend das Whiskerwachstum vorgenommen wird.

Auf ein Phänomen muß dabei hingewiesen werden: Alle Einkristallproben werden vor der Ätz- und Wachstumsbehandlung bei 1400°C zwei Stunden lang geglüht. Dadurch wird verhindert, daß zwischen den Ätz- Wachstums-, bzw. Wachstums- Ätzschritten die Anzahl der Versetzungserscheinungen sich ändert. Werden die Proben vorher nicht geglüht, so kann anhand von photographischen Abbildungen jeweils

eine Zunahme von Ätzgruben aufgrund neuer Versetzungen bewiesen werden. Wird jedoch vorher gegläht, sind die Ätzgruben zwar größer geworden, die Anzahl aber erhalten geblieben.

Bei allen Versuchen wird festgestellt, daß Whiskerwachstumsstellen und Ätzgruben sich nicht an demselben Ort ausbilden. Von den Verfassern werden dafür drei Gründe angegeben: Ätzgruben bilden sich nur an Stufenversetzungen aus, die Übersättigung beim Wachstum ist so groß, daß zweidimensionale Keimbildung auftritt und Schraubenversetzungen in den neuen Schichten erzeugt werden oder Schraubenversetzungen im Whiskerwachstum gar keine Rolle spielen.

Hochglanzpolierte Korundflächen werden von SCHLÖMER und MÜLLER (38) mit einer Schwefelsäure-Flußsäure-Mischung im Verhältnis 2 : 3 bei 260°C 4,5 Minuten geätzt. Die Kristallflächen werden orientiert aus weißen Korundbirnen geschnitten. Die nach dem VERNEUIL-Verfahren hergestellten Birnen werden vor der mechanischen Bearbeitung getempert. Die Reaktionsmischung der Ätzpartner wird jeweils frisch angesetzt, weil die gebildete Fluorsulfonsäure HSO_3F sich schon nach einigen Stunden durch Hydrolyse zersetzt.

Die dichtest besetzten Ebenen des Korund werden bevorzugt

geätzt. Auf den Flächenschnitten $(10\bar{1}0)$, $(11\bar{2}0)$, $(10\bar{1}2)$, $(11\bar{2}3)$ und $(12\bar{3}4)$ sind keine Ätzerscheinungen erkennbar. Es kann nachgewiesen werden, daß die entstandenen Ätzfiguren durch die Morphologie der durch die chemische Reaktion gebildeten wasserfreien Aluminiumsulfat-Kristalle bestimmt werden. Demnach bestehen zwischen Wirt- und Gastkristallen erhebliche Toleranzen in den ein- bzw. zweidimensionalen Gitterparametern. Wenn die Aufwachsungen eine gewisse Größe erreicht haben, lösen sich die Kristalle von der Wirtfläche ab, nachdem die Toleranzen gemeinsamer Verwachungsflächen überschritten worden sind. Als wichtig für die Morphologie und Anzahl der Ätzerscheinungen erweist sich die Art des Polierverfahrens. Deutliche Unterschiede gibt es bei der Verwendung von Diamant- oder Korundpulver. Die Anzahl der Ätzerscheinungen ist auf den mit Diamantpaste polierten Flächen mit $3,1 \cdot 10^6/\text{cm}^2$ zwanzigmal größer als auf korundpolierten.

SELLERS und Mitarbeiter (39) ätzen an Korund-Einkristallen Basis- und Prismenflächen mit $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ bei 700°C und einer Zeit von 30 Sekunden. Auf Basisflächen entstehen drei-, auf Prismenflächen zweizählige Ätzgruben.

BUSBY und ECCLES (40,41) untersuchen die Korrosion von Korund-Einkristallen in Schmelzen von Natron/Kalk-, Barium/Kron-, Borosilikat- und Bleigläsern sowie in der Schmelze

einer Glasfaserzusammensetzung (E-Glas). Die nach dem VERNEUIL-Verfahren hergestellten Korundstäbe haben einen Durchmesser von 2,5 mm und eine Länge von 5 cm. Die Schmelztemperaturen der Gläser werden zwischen 1400° und 1500°C gewählt. Die Versuchszeiten betragen 1 bis 120 Stunden. Die Korundstäbe werden in die Schmelze getaucht, nachdem sie bereits die Reaktionstemperatur angenommen haben.

Jedes Glas hinterläßt ein eigenes Korrosionsprofil am Kristallstab. War z.B. die Dichte des Reaktionsproduktes geringer als die der Glasschmelze, so wird es am Korundzylinder nach oben gedrückt. Der Zylinderhals wird durch das aufwärtssteigende Reaktionsprodukt vor der Schmelze geschützt, das Zylinderende dagegen für den Zutritt frischer Schmelze freigelegt. Der Korundstab erhält somit eine Kegelform, dessen Spitze nach unten zeigt, umgekehrt verhält es sich bei Reaktionsprodukten mit größerer Dichte. Das Profil eines Korundzylinders in Bleiglasschmelze ist kegelförmig mit der Spitze nach unten, in der E-Glasschmelze kegelförmig mit der Spitze nach oben. Von HYSLOP, GUMM und BIGGS (42) werden diese Erscheinungen in Modellversuchen an Wachs-Zylindern verdeutlicht. In Natronkalk- und Borosilikatschmelzen zeigen die Stäbe ein gleichmäßig zylindrisches Korrosionsprofil. Am Kontakt mit der Schmelzoberfläche sind die Stäbe besonders korrodiert. (Vgl. auch ROSENHAIN (43),

GOULD (44) und JOHNSON und BADGER (45)).

Dieser "flux-line"-Angriff wird von JEBSEN-MARWEDEL (46-48) folgendermaßen erklärt: Wenn bei der Reaktion zwischen Schmelze und Festkörper das Reaktionsprodukt und die Schmelze sich wie Flüssigkeitspaare verhalten, die ineinander löslich sind und deren Wert von Dichte und Oberflächenspannung im umgekehrten Sinn voneinander abweichen:

$$(\varrho_1 - \varrho_2) (\sigma_1 - \sigma_2) < 0$$

werden sie aufgrund ihrer besonderen Dynamik der Grenzflächenaktivität als "dynaktiv" bezeichnet. (Nach BRÜCKNER (49,50) gibt es auch dynaktive Systeme mit $\Delta \varrho \cdot \Delta \sigma > 0$). Ist bei der Reaktion zusätzlich eine Gasphase vorhanden, bzw. wenn diese aufgrund der chemischen Reaktion erst entsteht, tritt an den Stellen, wo sich Blasen bilden oder an der Schmelzoberfläche (Drei-Phasen-Grenze) verstärkte Korrosion ein (Lochfraß, Spülkantenbildung). Infolge des dynaktiven Verhaltens versucht die Schmelze die Reaktionsschicht an der Grenzfläche Reaktionsprodukt/Festkörper zu verdrängen. Durch diese "Umnetzung" des Festkörpers wird immer frische Schmelze zugeführt, was einen verstärkten Materialtransport und beschleunigte Auflösung zur Folge hat. Experimente von BRÜCKNER an NaCl-Einkristallen in Wasser verdeutlichen

diesen Tatbestand. Wird auf die Wasseroberfläche eine dünne Schicht einer 1 : 1-Alkohol-Wassermischung gebracht, so tritt in der Kontaktzone mit dem NaCl-Kristall verstärkte Korrosion auf. Anhand von photographischen Abbildungen ist weiterhin zu erkennen, daß die schwerere Salzlösung an dem Kristall entlang nach unten sinkt. Die Auflösung von Korundstäben in Natronkalkglas durch BUSBY und ECCLES läßt sich durch diesen Modellversuch erklären.

Ebenfalls in $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schlacken werden von COOPER jr. und KINGERY (51) sowie SHURIGIN und BORONENKOW (52) Korundscheiben bzw. -stäben im Temperaturbereich von $1200^\circ\text{--}1600^\circ\text{C}$ aufgelöst. Es wird die Auflösungsgeschwindigkeit in ruhenden und bewegten Schmelzen ermittelt und der Diffusionskoeffizient berechnet. Es zeigt sich, daß er im wesentlichen vom SiO_2 -Gehalt der Schmelze abhängt.

Auch REED und BARRETT (53) untersuchen den Korrosionsmechanismus an Korund-Einkristallen in Natrium- und Kalziumaluminumsilikat-Schlackenschmelzen. Rotierende Stäbe von 25 cm Länge und ca. 4 mm Durchmesser werden im Zeitraum von fünf bis dreißig Minuten bei 200 - 400 Umdr./Min. geätzt. Die Untersuchungen ergeben, daß die Korrosion von der Rotationsgeschwindigkeit der Proben abhängt. Der Auflösungsprozess wird durch die Diffusion gesteuert.

ROBINSON und GARDNER (54) versuchen mit verschiedenen Säuren, vornehmlich mit Königswasser wie auch mit basischen Lösungsmitteln, Sinterkorundproben zu ätzen. Es stellt sich heraus, daß bei Verwendung zu starker Lösungsmittel die Beobachtung im Mikroskop durch die Zerstörung des Kornverbandes der Proben nachteilig beeinträchtigt wird. K_3AlF_6 - und $KHSO_4$ -Schmelzen jedoch erweisen sich für diese Zwecke als bessere Ätzmittel. Der Angriff mit $KHSO_4$ -Schmelze ist wesentlich geringer als mit K_3AlF_6 und hat den Vorteil, den Ätzzvorgang kontrollieren und gegebenenfalls unterbrechen zu können. Die Reaktionstemperatur bei $KHSO_4$ -Schmelzen beträgt $218^{\circ}C$, die Reaktionszeit 20 - 30 Sekunden. Mit heißem Wasser werden die anhaftenden erkalteten Schmelzen von den Sinterkorundproben entfernt.

DAWIHL und DÜRRE (55) prüfen, inwieweit sich bei reinem Al_2O_3 Diffusionsvorgänge im Temperaturbereich unter $1200^{\circ}C$ nachweisen lassen. An Sinterkörpern werden die spezifische Oberfläche, Gitterverspannungen, Druckfestigkeit, Schlagbiege Zähigkeit, Stauchung und Härte in Abhängigkeit vom MgO - und SiO_2 -Gehalt sowie der Temperatur, Gefüge und Porosität gemessen. Anhand von licht- und elektronenmikroskopischen Abbildungen werden Polier- und Ätzmethode der Al_2O_3 -Oberflächen erläutert, wie z.B. Reliefpolitur. Diese wird nach der Hochglanzpolitur durch

eine weitere Politur mit wieder größerem Korn erreicht. Dadurch treten härtere Körner gegenüber weniger harten auf der Oberfläche hervor.

Ein wie beschrieben angefertigter Anschliff wird mit einem Gemisch aus 1 : 3 Teilen H_2SO_4 und HF bei einer Temperatur von $250^{\circ}C$ vier Minuten lang geätzt. Dabei bilden sich pyramidenförmige Ätzfiguren, die im Gegensatz zu den üblicherweise auftretenden Ätz-"Gruben" erhaben sind, weil die Umgebung weggelöst wird. Diese Ätzfiguren treten nur in den durch die Reliefpolitur stärker abgetragenen Körnern auf. Dies wird mit dem Zusammenhang von mechanischer Festigkeit und chemischer Beständigkeit erklärt. Die Flächen der widerstandsfähigen Körner entsprechen, wie anhand künstlich hervorgerufener Schraubenversetzungen ermittelt wird, der Basisebene, die zugleich die dichteste Atombelegung aufweist.

Die Ätzpyramiden lassen keine einheitliche, evtl. systematische Anordnung erkennen, d.h., sie scheinen nicht in Verbindung mit Subkorn Grenzen zu stehen. Ebenso werden statt Pyramiden auch quadratische Flächen beobachtet, die bei längerem Ätzen von acht bis zehn Minuten im Untergrund verschwinden. Bei der Abtragung bilden sich aber neue, so daß die Gesamtzahl jeweils erhalten bleibt. Im Durchschnitt stimmt für die Basisebene diese Zahl von

$1 - 5 \cdot 10^6 / \text{cm}^2$ Pyramiden mit der von SCHEUPLEIN und GIBBS (32,33) für Versetzungserscheinungen gefundenen von $1 - 3 \cdot 10^6 / \text{cm}^2$ größenordnungsmäßig überein. Es kann nicht geklärt werden, inwieweit es sich bei der Bildung erhabener Pyramiden um Versetzungserscheinungen oder Wachstumsfiguren handelt. Nachgewiesen wird aber, daß es sich bei den Pyramiden weder um ein Umwandlungsprodukt des Korunds durch den Angriff des Ätzmittels noch um ein Reaktionsprodukt handelt.

Mc. VICKERS, FORD und DUGDALE (56) beschreiben eine Polier- und Ätztechnik für Sinterkorundproben, die einem thermischen Schock durch hochionisiertes Gas (Plasma) ausgesetzt sind. Die im Vakuum mit Araldit imprägnierten Proben werden mit Carborundum und Diamantpaste poliert und anschließend geätzt. Unter zahlreichen Ätzmitteln eignet sich hierfür konzentrierte Schwefelsäure bei 200°C am besten.

NICOLLIN, LENOIR und EYRAUD (57) untersuchen die Auflösung von Korund in Kryolithschmelzen. Aus den Auflösungswerten von 1,5 g Korundpulver der Fraktion 75μ mit 150 g Kryolithpulver wird die integrale und differentielle Molare Enthalpie der Reaktion sowie die Elektromotorische Kraft (EMK) berechnet.

READEY und KUCZYNSKI (58) ätzen thermisch im trockenen

Wasserstoffgas Korundkugeln. Die Arbeit wird durchgeführt, um den Mechanismus der Sublimation zu studieren. Die Proben, 1 mm Kugeln im Durchmesser und Plättchen gleicher Größe, werden im Bereich von 1500° bis 1900°C bis zu 10 Stunden geätzt. Auf den Kugeloberflächen bildet sich eine hexagonale Symmetrie aus. Wie anhand von photographischen Abbildungen dokumentiert wird, überzieht die Kugel zuerst eine Schar kleiner Flächen, die sich zu Linien anordnen und sechsstrahlig von den Polen ausgehen. An den Polen bildet sich im weiteren Verlauf die Basisfläche aus, während sich die zu Linien angeordneten Flächen vergrößern. Diese Flächen werden von Stufen überdeckt, die immer niedrig indizierten Ebenen entsprechen, wie z.B. $[0001]$, $[10\bar{1}0]$ und $[21\bar{1}0]$. Außerdem werden beim thermischen Ätzen Schraubenversetzungen erkennbar sowie Wachstumserscheinungen an kälteren Bereichen der Korundkugeln.

PALMOUR III, DU PLESSIS und KRIEGEL (59) ätzen thermisch Mikrostrukturen und Versetzungen auf Basis-, Prismen und Rhomboederflächen von technisch hergestelltem weißen Saphir. Die Reaktionszeiten bei Temperaturen von 1700° bis 1900°C betragen ein bis zwei Stunden. Mikroskopische Untersuchungen auf diesen Flächen lassen Kleinwinkelkorngrenzen, Versetzungen und weitere Kristallunregelmäßigkeiten erkennen. Thermisch geätzte Texturen werden durch drei separate, stets sich überlappende

Vorgänge gebildet: Glühen der Probe, Ätzen (Sublimation) und Dekoration (Kondensation). Diese Stadien werden alle mit mikrophotographischen Aufnahmen belegt.

HEUER und ROBERTS (60) ätzen thermisch und chemisch Korundflächen für die Untersuchung von Kleinwinkelkorgrenzen. Untersuchungsmaterial sind VERNEUIL-Korundbirnen sowie aus $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ -Schmelzen gezüchtete Kristalle. Bei 1600°C - 1800°C werden (0001)-, $(11\bar{2}0)$ -Flächen, Flächen der ungefähren Lage $(10\bar{1}0)$, $(11\bar{2}3)$ sowie willkürlich geschnittene Flächen in Sauerstoff-, Wasserstoff-, Argongas und Luft im Zeitraum von 10 Minuten, 24 bzw. 48 Stunden geätzt. Chemisch geätzt werden Basisflächen in Borax bei 1000°C und willkürlich geschnittene Flächen in Ca-Al-Silikatschlacken bei 1500°C jeweils 10 Minuten lang. Thermisches Ätzen wirkt nicht selektiv und wird von den Verfassern vor chemischem bevorzugt.

Von REMEIKA (61) wird ein Verfahren zum chemischen Polieren von Korund-Einkristallen mit einer $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ -Mischung in einem Gewichtsverhältnis von ca. 10 : 1 bei 700° bis 800°C beschrieben. Er verwirft die Behandlungsart mit starken Säuren wie z.B. H_2SO_4 , weil diese zu lochartigen Anfressungen der Oberfläche führen.

Interessant ist diese Technik bei der Politur von Korundstäben, die als Wirtsgitter in der LASER-Technik Verwen-

dung finden, weil hiermit infolge erhöhter Reflexion an der Oberfläche eine Verbesserung der Energieübertragung erreicht wird.

Arbeiten über Einkristallzüchtungen sind in diesem Zusammenhang interessant, weil Al_2O_3 in der Mutterphase gelöst vorliegen muß.

KLEBER und FEHLING (62) gelingt es, aus Kryolith-Schmelzen Al_2O_3 -Kristalle zu züchten. Dabei wird das System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_3\text{AlF}_6$ mit Hilfe der DTA untersucht. Das System hat einen eutektischen Punkt bei 973°C (9,2 Mol-% Al_2O_3) und einen peritektischen Punkt bei 1037°C (16,3 Mol-% Al_2O_3). Bis 8,3 Mol-% Al_2O_3 werden skelettartige Kristallisate, zwischen 9,3 und 16,0 Mol-% nadelartige, ab 16,7 Mol-% planare Kristalle erhalten. Röntgenographisch werden die skelettartigen Kristalle als α -Kryolith, die nadelförmigen als γ - Al_2O_3 und die hexagonal ausgebildeten Plättchen als α - Al_2O_3 nachgewiesen.

WHITE (63) entwickelt eine Technik für die Herstellung von Korund-Einkristallen aus der Schmelze. Gegenüber dem hydrothermalen und Flammenschmelzverfahren können hier sehr große Kristalle mit guter Reinheit gezüchtet werden. Das verwendete Lösungsmittel für Korund ist PbF_2 . Die Versuche werden in herkömmlichen Laboröfen und Platintiegeln durchgeführt. Bei langsam abkühlender

Schmelze bilden sich hexagonale Plättchen mit 2-3 cm Durchmesser, 1 cm Höhe und ca. 3 g Gewicht. Die Kristalle wachsen als gedrungene trigonale Rhomboeder mit den Flächen (0001), (10 $\bar{1}$ 1) und gelegentlich (10 $\bar{1}$ 2). Flächen der Lage (1012) erscheinen stark rauh und verschwinden im weiteren Wachstum.

In PbF₂-Schmelzen werden ebenfalls Korund-Einkristalle von GIESS (64) mit detaillierteren Angaben der Versuchsbedingungen gezüchtet. Zunächst wird die Löslichkeit von Al₂O₃ in PbF₂-Schmelzen untersucht. Dazu werden die Ausgangssubstanzen in Platinröhrchen eingeschweißt und, um eine homogene Schmelze zu erhalten, über dem Schmelzpunkt von PbF₂ (825°C) 8 - 40 Stunden lang erhitzt. Mittels eines Schmelzdrahtes werden die Proben zum Quenching in flüssigen Stickstoff fallen gelassen. Die Wachstumsversuche werden in 110 cm³ fassenden Platintiegeln ausgeführt. Nachdem PbF₂ mit der berechneten Menge Al₂O₃ bei 1250°C 2 - 16 Stunden lang aufgeschmolzen ist, wird mit einer Abkühlungsgeschwindigkeit von 1 - 2°C pro Stunde die Versuchsapparatur abgekühlt. Unterhalb von 825°C beginnen Korundkristalle zu wachsen.

Die Technik der hydrothermalen Synthese wird von SPEZIA (65) entwickelt und von NACKEN (66), WALKER und BUEHLER (67) für die Herstellung von Quarzeinkristallen verbessert. Korund ist wie Quarz praktisch unlöslich bei

Zimmertemperatur, nach Arbeiten von LAUBENGAYER und WEISZ (68) löslich bei höheren Temperaturen und Drucken. In letzter Zeit sind immer häufiger hydrothermale Untersuchungen am Korund durchgeführt worden.

Von LEVINSON und Mitarbeitern (69) ist die Löslichkeit von Korundkörnern in wässrigen Lösungen von $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ bestimmt worden. Sie beträgt bei 417°C und 3 Kbar 0,54 % in 0,1 m und 14,65 % in 11,1 m $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -Lösung. In 1,5 m Lösung ändert sich die Löslichkeit von 1,78 % bei 328°C zu 8,11 % bei 515°C . Druckvariationen im Bereich von 0,35 Kbar bis 3 Kbar üben nur geringen Einfluß auf die Löslichkeit aus. Durchgeführt werden die Versuche in René 41 Tuttle Autoklaven einer Hochdruck-Hochtemperatur-Anlage der Firma TEM-PRES.

BARNES und Mitarbeiter (70) bestimmen die Löslichkeit von Korund in Alkali-Hydroxiden, -Karbonaten, -Chloriden und -Fluoriden im Druckbereich bis 2,8 Kbar bei $400^\circ - 600^\circ\text{C}$. In NaOH ist die Auflösung unabhängig vom Druck, jedoch linear proportional der Hydroxidkonzentration bis 10 m NaOH. In Na_2CO_3 dagegen ist die Auflösung druckabhängig bis 1,37 Kbar und linear proportional bis 4,3 m Na_2CO_3 . Der Einfluß der Temperatur ist bei der Auflösung in Na_2CO_3 groß, bei NaOH dagegen geringfügig.

In 2 m Na_2CO_3 - Lösung werden Auflösungsversuche von

NGUYEN DUC CHINH, BERNARD und MARAIS (71) mit Korund-Einkristall-Kugeln von 15,875 mm Durchmesser vorgenommen. Die Versuchsbedingungen sind 425° - 456°C bei 0,95 - 1,8 Kbar. Die Versuche werden nicht bis zum Stadium des Endkörpers durchgeführt. Es treten drei Rhomboederflächen auf, von denen sich zwei als $[11\bar{3}]$ und $[\bar{1}22]$ bzw. $[\bar{2}025]$ und $[10\bar{1}1]$ indizieren lassen.

In Natrium- und Kaliumchlorid, Natrium- und Kaliumhydroxid sowie reinem Wasser werden von ANDERSON und BURNHAM (72) die Löslichkeit von Korund experimentell ermittelt. Auch hier wird festgestellt, daß die Löslichkeit in KOH- und NaOH-Lösungen im Bereich von 600° - 900°C und 2 - 6 Kbar direkt proportional der Hydroxidkonzentration ist. Die Löslichkeit von Korund in Wasser wird bei 6 Kbar, 700°C und einer Versuchszeit bis 51 Stunden mit 0,096 Gew.-% angegeben.

In einer Arbeit über die Löslichkeit von Feststoffen in überkritischem Wasser von MOREY und Mitarbeitern (73) wird die Löslichkeit von Korund mit 1,8 ppm bei 500°C und 1,03 Kbar angegeben. Die Dichte des Wassers beträgt unter diesen Bedingungen $\varrho = 0,54 \text{ g/cm}^3$. Überkritisches Wasser als Lösungsmittel für Korund wird ebenfalls von NEUHAUS und HEIDE (74), KENNEDY (75), MATSUSHIMA und Mitarbeitern (76) sowie ERVIN und OSBORN (77) verwendet. In diesen Arbeiten steht die Erfassung der Zustandsbereiche

im System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ im Vordergrund.

Wie aus der Literaturübersicht hervorgeht, wird die Ätzung von Korund vorwiegend als Hilfsmittel für Materialprüfungen und Strukturaufklärungen benutzt. Systematische Untersuchungen an Korund-Einkristall- und - Sinter-Körpern in Silikatschmelzen sind als Modellversuche für die Korrosion von Wannensteinen (flux-line-attack) in der Glasherstellung durchgeführt worden. Für mikroskopische Anschliffe werden in einigen Arbeiten chemische Polierverfahren für Korund beschrieben, die gegenüber mechanischen gewisse Vorteile bieten. Nicht aufgeführt werden zahlreiche Arbeiten, die sich ausschließlich mit der Erfassung der Schmelzgleichgewichte von Korund mit vielen chemischen Verbindungen befassen. SCHEUPLEIN und GIBBS (32), SEEBACH (31), READEY und KUCZYNSKI (58) sowie NGUYEN DUC CHINH, BERNARD und MARAIS (71) haben als Ausgangskörper Korund-Einkristall-Kugeln benutzt. Makromorphologische Betrachtungen in Verbindung mit kinetischen Untersuchungen werden nicht systematisch durchgeführt.

3 A L L G E M E I N E G R U N D L A G E N

3.1 ÜBERSICHT

Wird ein Festkörper von einer fluiden Phase gelöst, so ist der Reaktionsort die gemeinsame Grenzfläche. Die Ionen der fluiden Phase diffundieren an die Grenzfläche und werden dort adsorbiert. Wenn eine Reaktion der Ionen der fluiden Phase mit dem Festkörper stattgefunden hat, kann das Reaktionsprodukt in die fluide Phase desorbieren und legt somit einen Adsorptionsplatz frei.

Der Lösungsvorgang wird beeinflußt durch FremdadSORPTION bzw. Blockieren von Adsorptionsplätzen, ebenso durch verhinderte Desorption sowie Aufwachsen des Reaktionsproduktes.

Die Auflösung umfaßt demnach Diffusion, Adsorption, Reaktion und Desorption. Die Geschwindigkeit der Auflösung richtet sich nach der Geschwindigkeit des langsamsten Teilschrittes.

3.2 FLÄCHENSPEZIFISCHE ADSORPTION

Die Oberfläche eines Festkörpers ist gekennzeichnet durch Adsorptionsplätze. Diese können z.B. Halbkristall-,

Stufen- oder Ad-Atom-Lagen sein. Die Verteilung dieser Adsorptionsplätze und die damit verbundene Adsorptionsenergie ist eine Funktion der Flächenlage (hkl).

Bei der Verbindungsbildung werden für das adsorbierte Ion der fluiden Phase neue energetische Verhältnisse geschaffen. Diese führen dazu, daß das Reaktionsprodukt bei genügender Aktivierung desorbiert. Für den Materialabtransport bzw. das Freilegen des nächsten Adsorptionsplatzes ist das der wichtigste Schritt. Nach den jeweiligen Adsorptions- und Desorptionsverhältnissen in den Ad-Atom-, Stufen- und Halbkristall-Lagen werden die Flächen eines Kristalls verschieden schnell abgetragen.

Durch FremdadSORPTION kann es zu einer Anreicherung spezieller Ionen oder Ionenkomplexen aus der fluiden Phase in bestimmten Adsorptionsplätzen kommen, sofern jene sich sterisch und energetisch einfügen. Das Auflösungsergebnis wird hierdurch verändert (vgl. KNACKE und STRANSKI (78)).

3.3 LÖSUNGSFLÄCHEN

Die Auflösung eines Kristalls kann mit einigen Einschränkungen als Wachstum mit umgekehrten Vorzeichen aufgefaßt werden. Die Abtragung beginnt an einer mono-

molekularen Stufe der Grenzfläche, oder bei Zufuhr höherer Energie an einem Lochkeim. Aus dem Geschwindigkeitsverhältnis von radialer und tangentialer Abtragung der Grenzfläche resultiert die Ausbildung von Ätzgruben oder die Ausbreitung einer Lösungsfläche. Bei einem Konvexkörper dominiert bei der Auflösung die Fläche mit der höchsten Verschiebungsgeschwindigkeit, beim Wachstum die mit der geringsten. Bei der Auflösung eines Konkavkörpers dagegen dominieren die Flächen mit den geringsten Verschiebungsgeschwindigkeiten. Somit entsprechen sich Lösungsflächen eines Konkavkörpers und Wachstumsflächen eines Konvexkörpers, siehe: Prinzip der bedingten Korrespondenz nach KLEBER.

Die Flächen mit der geringsten Verschiebungsgeschwindigkeit sind im allgemeinen Gleichgewichtsformflächen (G-Flächen). Die G-Flächen sind definiert durch den GIBBS-WULFFschen Satz (91). Er besagt, daß der Quotient von spezifischer Freier Oberflächenenergie σ_i und Zentraldistanz h_i für alle Flächen konstant ist:

$$\frac{\sigma_i}{h_i} = \text{Konst}$$

Als Lösungsflächen (L-Flächen) werden Flächen bezeichnet, die ausgehend von einer Kugel den sich bildenden Polyeder begrenzen. L-Flächen sind oft gekrümmt (83).

Kugeln bieten sich als Lösungskörper deshalb an, weil zugleich die Gesamtzahl aller möglichen Flächenlagen (hkl) den angreifenden Ionen zur Verfügung stehen. Aufgrund der flächenspezifischen Adsorption wird die Kugeloberfläche häufig nur an bestimmten, kristallographisch definierten Orten abgetragen (KLEBER (82)). Geschwindigkeit und Ort der Abtragung sind abhängig von Gitterstruktur und -kräften der Substanz sowie von den unterschiedlichen energetischen und sterischen Eigenschaften der aggressiven Medien.

Entstehen mehrere Flächenlagen (hkl), so ist infolge der verschiedenen Verschiebungsgeschwindigkeiten meist abzu-
sehen, welche Flächenlage den Endkörper bildet.

Zur molekularkinetischen Deutung der Lösungsflächen und -formen nehmen LACMANN und Mitarbeiter an, daß sich die L-Flächen aus submikroskopischen Stufen von G-Flächen zusammensetzen können. Die G-Flächen einer Kristallmodifikation, die durch den Satz von GIBBS und WULFF definiert sind, setzen sich aufgrund ihrer geringeren Verschiebungsgeschwindigkeit in der Wachstumsform durch. Wechselwirkungen der Kristalloberfläche mit Fremdstoffen können die Verschiebungsgeschwindigkeit von Flächen jedoch stark beeinflussen, deshalb ist die Rangfolge und Art der G-Flächen sowohl beim Wachstum als auch bei der Auflösung häufig eine andere als beim Wachstum aus

dem Dampf. Rückschlüsse auf die G-Form des Systems können für die Auflösung an Hand der HARTMAN-schen PBC-Methode aus den Gitterdaten und -energien gewonnen werden, experimentell ergibt die Ätzung von Hohlhalbkugeln unmittelbar die Flächen geringster Verschiebungsgeschwindigkeit.

LACMANN erklärt die Ausbildung von Lösungsformen an einem zweidimensionalen quadratischen Modell mit einem Kreis als Ausgangsform. Zur Ermittlung der Lösungsformen wird die Verschiebungsgeschwindigkeit V von Stufen von (10)- und (01)-Rändern in $[01]$ - und $[10]$ - Richtung betrachtet. Dabei wird angenommen, daß der Kreis aus sehr vielen (01)- und (10)-Rändern aufgebaut ist. Definiert wird der Stufenabstand s in Einheiten der Stufenhöhe, also wird s für einen Rand (hk) zu $s=k/h$. Nimmt man an, daß sich beide G-Ränder gleichschnell in Richtung der Randnormale verschieben, so wird die Verschiebungsgeschwindigkeit der einzelnen Stufen $V \sim s+1$ ($V = V_{\text{Stufe}}$). Makroskopisch erscheinen alle Punkte der Kreisperipherie in die $[11]$ -Richtungen verschoben. Aus dem Kreis wird ein Quadrat mit gekrümmten $\{11\}$ -Rändern, der wiederum aus vielen kleinen (01)- und (10)-Rändern aufgebaut ist. Der Krümmungsradius bleibt unverändert, siehe dazu Abb. 1.

Wendet man diese Überlegungen sinngemäß auf den drei-

dimensionalen Fall an, so ergibt sich folgendes: Die Flächen der L-Form erhält man aus der G-Form durch Abschneiden der Ecken. Die Neigung der L-Flächen zu den G-Flächen wird durch die Verschiebungsgeschwindigkeit der G-Flächen bestimmt. Setzt sich eine Ecke der G-Form aus kristallographisch ungleichwertigen Flächen zusammen, so entstehen hochindizierte L-Flächen.

Zur besseren Kennzeichnung werden L-Flächen durch spezielle Klammern ausgedrückt: $[hkl]$.

Durch Berücksichtigung des Einflusses von Oberflächen und Volumendiffusion konnte LACMANN das oben geschilderte Modell variieren und so die experimentell fast immer zu beobachtende Zunahme des Krümmungsradius (Verflachung der L-Flächen) bei der Auflösung erklären, siehe dazu: HEIMANN, FRANKE und LACMANN (9) sowie ältere Arbeiten von BAUHANS und GOLDSCHMIDT (86), KLEBER (87) und KLEBER und HIMMEL (88,89).

Ein Sonderfall liegt dann vor, wenn die Lösungsgeschwindigkeit durch die Abtrennung aus der Halbkristall-Lage bestimmt wird. Es besteht dann keine Abhängigkeit der Verschiebungsgeschwindigkeit V von s ($V = \text{Konst.}$). Im oben geschilderten zweidimensionalen Modell mit $[10]$ -Rändern als G-Form würde ein ebener $[11]$ -Rand im Laufe der Auflösung sich zunehmend ausbreiten. Alle

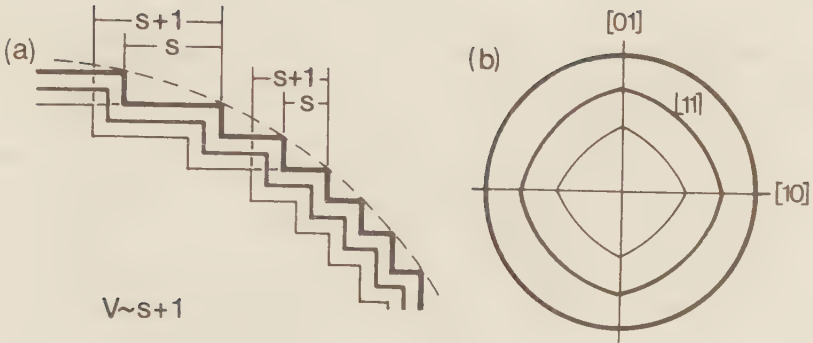


ABB. 1

Schematische Darstellung der Lösungsform eines Konvexkörpers (hier einer Kugel) anhand eines zweidimensionalen quadratischen Modells mit

(a) dem Stufenabstand $s = k/h$ für einen aus vielen (10)- und (01)-Elementen aufgebauten (hk)-Randes.

(b) Resultierender Endkörper $[11]$ bei gleichschneller Verschiebung aller (10)- und (01)-Elemente in Richtung der Randnormalen $[01]$ und $[10]$ unter Beibehaltung des ursprünglichen Krümmungsradius mit der Verschiebungsgeschwindigkeit $V \sim s+1$.

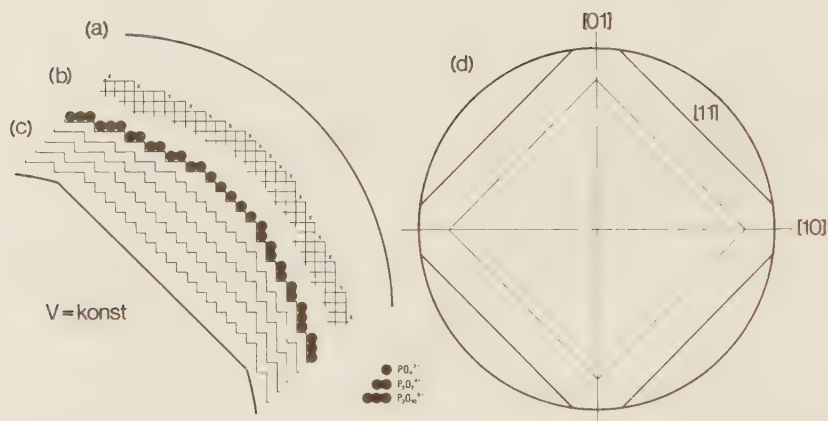


ABB. 2

Schematische Darstellung der Lösungsform eines Konvexkörpers (hier einer Kugel) anhand eines zweidimensionalen quadratischen Modells in den Schritten

(a-b) Verteilung der Halbkristall-Lagen

(b-c) flächenspezifische Adsorption von Ionen verschiedener Größe und Ladung

(c-d) ebene Ausbreitung des $[11]$ -Randes über Halbkristall-Lagen mit konstanter Verschiebungsgeschwindigkeit.

anderen $[hk]$ -Ränder verschieben sich unter Beibehaltung des Krümmungsradius, werden aber vom ebenen $[11]$ -Rand verdrängt, (LACMANN u.a.).

Dieser Mechanismus der Auflösung über Halbkristall-Lagen kann durch selektive Adsorption noch verändert werden. Aggressive fluide Medien mit verschiedenen großen Ionen oder Ionenkomplexen, wie sie in Polysäuren unterschiedlichen Kondensationsgrades vorliegen, können nicht einheitlich, d.h. statistisch auf die Adsorptionsplätze eines Kugelkörpers verteilt werden. Die Dichte der Adsorptionsplätze bedingt eine Auswahl nach ihren sterischen und energetischen Eigenschaften. In Abb. 2 ist an einem zweidimensionalen Modell die Zuordnung der Ionen nach Größe und Halbkristall-Lagen (X) dargestellt. Im Bereich hoher Halbkristall-Lagendichte sollten kleinere Ionen, im Bereich geringer Lagendichte große Ionen bevorzugt adsorbiert werden (Abb.2b). Aufgrund der besseren Beweglichkeit und Desorptionsfähigkeit der kleineren Ionen tritt eine Veränderung im Auflösungsmechanismus gegenüber Abb. 1 ein. Die Flächenlagen mit geringer Halbkristall-Lagendichte werden im Auflösungsprozess blockiert. Die resultierende Fläche breitet sich demnach von Anfang an völlig eben über Halbkristall-Lagen aus, (Abb 2c).

3.4 LÖSUNGSENDKÖRPER

Definitionsgemäß ist der Endkörper bei der Auflösung einer Kugel dann erreicht, wenn sich die Lösungsform, d.h. Tracht und Habitus, nicht mehr verändern. Die Auflösungsgeschwindigkeit nimmt bis zu diesem Zeitpunkt stetig zu und bleibt dann konstant (BAUHANS und GOLDSCHMIDT (86)). Danach verschieben sich die Lösungsflächen parallel zu sich selbst.

Im Gegensatz zur Wachstumsform muß ein Lösungskörper von nur einer L-Fläche $[hkl]$ begrenzt sein. Bei nicht kubischen Kristallen kann dies dazu führen, daß der Lösungsendkörper zu einer Nadel oder einem Plättchen entartet. Das wird immer dann der Fall sein, wenn die L-Fläche mit der höchsten Verschiebungsgeschwindigkeit keine geschlossene Form bildet. Speziell im trigonalen System gilt dies für Prismen $[10\bar{1}0]$ bzw. $[11\bar{2}0]$ (Nadelbildung) und die Basis $[0001]$ (Plättchenbildung), sofern sie als L-Flächen auftreten.

3.5 STRUKTUR

Korund kristallisiert in der ditrigonal-skalenoedrischen Klasse $\bar{3}m$. Die Raumgruppe ist $R\bar{3}c$. Die kristallographischen Achsen haben eine Länge von

$a_o \text{ rhomb} = 5,128 \text{ \AA}$ mit dem Winkel $\alpha_{\text{rhomb}} = 55^\circ 20'$ (WYCKOFF). Bei der hexagonalen Aufstellung betragen die kristallographischen Daten nach NEWNHAM (25) und ((WYCKOFF (92))) in $a_o \text{ hex} = 4,7589 \text{ \AA}$ ((4,7628 \AA)) und $c_o \text{ hex} = 12,991 \text{ \AA}$ ((13,0032 \AA)). Das Achsenverhältnis wird zu $c/a = 1,3638$ bestimmt (21).

Mit dem Radienquotienten $r_{\text{Al}}/r_{\text{O}} = 0,57$ bilden die Sauerstofflagen angenähert eine hexagonal dichteste Kugelpackung, deren oktaedrische Lücken nur zu zwei Drittel mit Kationen besetzt sind. Die Aluminium-Ionen liegen auf den hexagonalen Achsen in

($00z$, $00\frac{1}{2} + z$), die Sauerstofflagen in
 ($x0\frac{1}{4}$, $0x\frac{1}{4}$, $xx\frac{1}{4}$), mit $z = 0,352 \text{ \AA}$ und $x = 0,306 \text{ \AA}$.
 Mittlerer Al-O-Abstand = $1,92 \text{ \AA}$;
 kleinster O-O-Abstand = $2,495 \text{ \AA}$; vgl. DAVEY (93),
 MAUGIN (94) und HARRINGTON (95).

Parallel zur c-Achse verläuft die dreizählige Inversionsdrehachse. Senkrecht zu dieser trigonalen Hauptachse resultieren drei zweizählige Drehachsen, zugleich die kristallographischen a-Achsen, in deren Winkelhalbierenden drei Spiegelebenen liegen. Das Korundgitter hat ein Symmetriezentrum.

Die Elementarzelle besteht aus zwei Formeleinheiten, vgl. PAULING und HENDRICKS (24). Das Gitter läßt sich nach

ULRICH (96) auch als ein rhomboedrisch verzerrtes Steinsalzgitter auffassen, bei dem die Na- und Cl-Lagen durch zwei enantiomorphe Inselgruppen von Al_2O_3 (rechte und linke um 60° gedrehte trigonale Bipyramiden) eingenommen werden.

Die Hauptachse der Bipyramiden liegt im Korundgitter parallel $[0001]$. Daraus resultieren wechselnde Al- und O-Schichten. Der Abstand der Sauerstoffschichten beträgt $\frac{1}{6} c_0 \text{ hex}$. Die Aluminium-Lagen bilden Doppelschichten aus gewellten Sechseringen. Diese sind die Folge verzerrter OAl_4 -Tetraeder, die aus dem Bestreben entstanden sind, das Korundgitter lückenlos mit Tetraedern und Oktaedern zu vernetzen (KREBS (97)).

Die reziproken a^* -Achsen fallen mit der Spur der Spiegelebenen, die reziproke c^* -Achse mit der trigonalen Hauptachse zusammen. Die reziproke Normale f der allgemeinen Fläche (hkl) ist gegeben durch:

$$f = h a^* + k b^* + l c^*$$

Die Skalarprodukte mit den Gittervektoren a , b und c sind:

$$\begin{aligned}
 f a &= h = |f| |a| \cos(f, a) & a &= b = a_0 \\
 f b &= k = |f| |b| \cos(f, b) & & c = c_0 \\
 f c &= l = |f| |c| \cos(f, c)
 \end{aligned}$$

Daraus berechnet sich das Verhältniss der BRAVAISSchen Indizes für die Rhomboederfläche $[h0\bar{h}l]$ zu:

$$h : l = a / c \cos 30^\circ \tan \varphi_{h0\bar{h}l}$$

und für die Skalenoederfläche $[hkil]$ zu:

$$h:i:l = \sin \varphi_{hkil} \cos \psi_{hkil} : \sin \psi_{hkil} \cos 60^\circ - \varphi : \cos \varphi_{hkil} c/a$$

wobei $i = -(h+k)$ ist.

4.1 U N T E R S U C H U N G S M E T H O D E N U N D A P P A R A T U R E N

Für die Auflösungsversuche dieser Arbeit finden ausschließlich nach dem VERNEUIL-Verfahren (26) hergestellte Einkristalle Verwendung. Diese sog. Korundbirnen werden zu Kugeln mit einem Durchmesser von 4 mm und einem Gewicht von ca. 140 mg geschliffen.

Diese Kugeln werden bei Versuchen in offenen Tiegel in kleine Körbchen aus Platindraht (Drahtdurchmesser 1 mm) gegeben. Für die Versuchsdurchführung zeichnen sich hierbei Vorteile ab. So können mit diesen Platinkörbchen Korund-Einkristall-Kugeln für eine definierte Reaktionszeit in das ätzende Medium getaucht werden. Reaktionsbeginn und -ende sind dadurch exakt feststellbar. Die Bewegung der Kugeln in den Schmelzen und Lösungen kann gesteuert werden. Den Versuchsbedingungen angepaßt, lassen sich die Körbchen an Rühr-, Schüttel- und Vibrations-einrichtungen oder an einer Kombination dieser Vorrichtungen anbringen. Störende Faktoren beim Auflösungsvorgang wie z.B. ungleiche Flächenausbildung durch Anhaften der Kugel am Tiegelboden, Aufwachsen von Reaktionsprodukt durch mangelnde Bewegung oder tonnenförmige Abrasion

durch Rollen auf einer Unterlage werden durch die vorgenannten Einrichtungen verhindert. In Abb. 3 sind einige Arten von Platinkörbchen, wie sie für die verschiedenen Versuchsanordnungen verwendet werden, abgebildet. Als Tiegel- und Schalenmaterial kommt ebenfalls nur Platin, das mit Gold (5 %) legiert ist, in Frage. Versuche mit Flußsäure werden in Reaktionsgefäßen aus Teflon ausgeführt. Für Temperaturen bis 1000°C wird ein Simon-Müller-Ofen verwendet, für höhere Temperaturen bis 1100°C wird mit einem Ofen TiK 6,5/8 der Firma Heraeus gearbeitet. Mit einer Regeleinrichtung werden diese Öfen temperaturkonstant gehalten.

Versuche unter hydrothermalen Bedingungen werden in einer Hochdruck-Hochtemperatur-Anlage der Firma TEM-PRES durchgeführt. Die Druckgefäße haben ein Füllungsvolumen von 27 ml und sind aus der hochwarmfesten Nickel-Legierung René 41 hergestellt.

Die Vermessung der geätzten Korundflächen wird auf einem Zweikreisgoniometer der Firma STOE, Heidelberg (98) vorgenommen.

Röntgendiffraktometrische Aufnahmen werden mit dem Großwinkelgoniometer PW 1050 in Verbindung mit dem

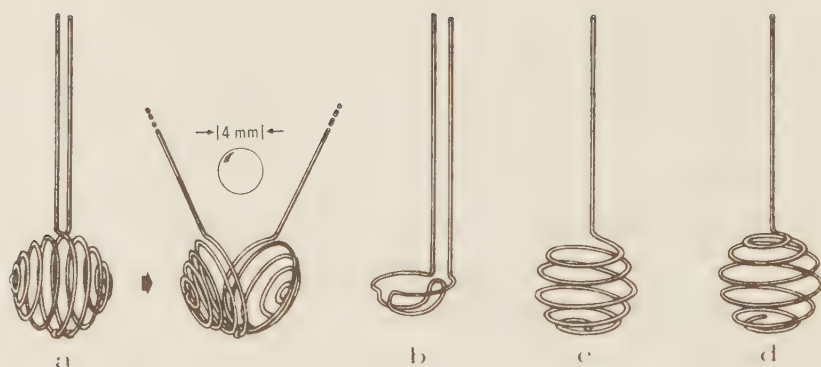


ABB. 3

Platindrahtkörbchen, die bei der Auflösung von
Korund-Einkristall-Kugeln in Schmelzen und Lösungen
Verwendung finden

Röntgengenerator Mikro 111 der Firma PHILIPS angefertigt.

Es erweist sich als zweckmäßig, die geätzten Korundkugeln zu bedampfen, um bei fotografischen Aufnahmen störende Lichtreflexe zu unterbinden. Dazu wird die Kugel auf einem V4A-Netz justiert und anschließend mit Magnesiumoxid bedampft. Dies geschieht durch Abbrennen von Magnesium-Band unterhalb der Kugel.

4.2 REAKTION VON KORUND-EINKRISTALL-KUGELN MIT SAUREN LÖSUNGEN

4.2.1 AUFLÖSUNG IN H_3PO_4

Der Versuchsaufbau ist in Abb. 4 wiedergegeben. Mit einem Motor wird ein Rührstab, an dem zwei Platin-körbchen der Form a (Abb. 3) befestigt sind, in der Phosphorsäure kreisend mit (25 Umdr/Min) bewegt. Mit einer Exzentrerscheibe auf der Rotationsachse kann pro Umdrehung zusätzlich eine Schüttelbewegung erzeugt werden. Daraus ergibt sich der erwünschte Wechsel des Auflagepunktes der Kugeln in den Körbchen.

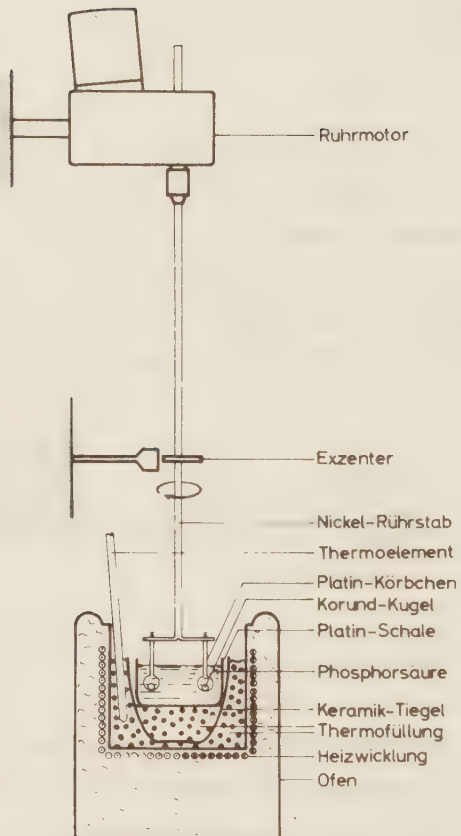


ABB. 4

Apparatur für Auflösungsversuche in Phosphorsäure

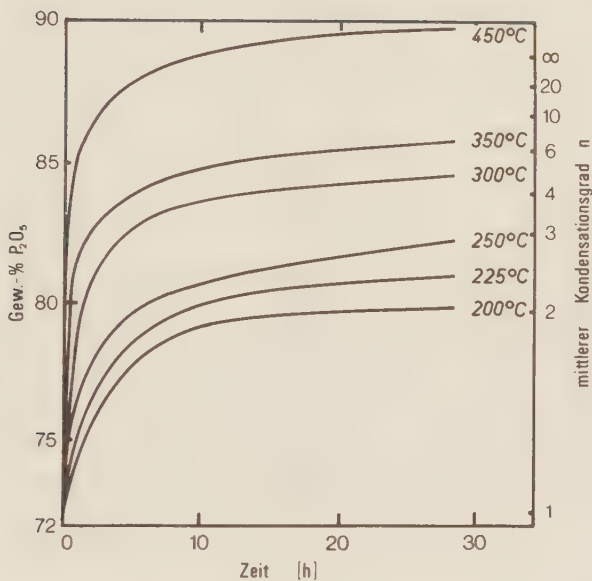


ABB. 5

Zunahme des P_2O_5 -Gehaltes der Schmelze und der mittlere Kondensationsgrad n bei der thermischen Entwässerung von H_3PO_4 in Abhängigkeit von Versuchsdauer und Temperatur, nach THILO und SAUER (99)

Die Phosphorsäure wird bei einer Versuchsdauer von 23 Std. auf 300° erhitzt. Abb. 5 zeigt die sich dabei einstellende thermische Entwässerung von H_3PO_4 nach THILO und SAUER (99). Nach fünf Stunden reichert sich der P_2O_5 -Gehalt der H_3PO_4 von 72,5 Gew.-% auf ca. 83 Gew.-% an und nimmt bis zum Versuchsende von 23 Stunden noch um ein Gew.-% zu. Die thermische Entwässerung weist keine Diskontinuität auf. Ein Grenzzustand bei einer von der Temperatur abhängigen Zusammensetzung der Schmelze wird erst nach ca. 30 Stunden erreicht. Der mittlere Kondensationsgrad ist $n = 4$.

Nach THILO und SAUER ergibt die thermische Entwässerung von H_3PO_4 Schmelzen, bei denen H_3PO_4 , $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ und HPO_3 nebeneinander in einem vom Entwässerungsgrad anhängigen Gleichgewicht auftreten (vgl. GERBER und MILES (100)). Nach BERTHELOT und ANDRE (101) ist bei der Entwässerung die Bildung von höheren Polysäuren $\text{H}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ mit $n > 2$ anzunehmen (s. auch WALTON und STARK (101), BELL (102), DURGIN, LUM und MALOWAN (104)).

Wie aus papierchromatischen Untersuchungen an Mischungen von H_3PO_4 mit P_2O_5 bei 68,8-86,3 Gew.-% P_2O_5 hervorgeht, bestehen diese bei einer Temperatur von 350°C vorwiegend aus geradkettigen Phosphorsäuren bis

zum Kondensationsgrad $n = 9$, in manchen Fällen bis $n = 12$. Ringverbindungen werden nicht nachgewiesen, Kettenverzweigungen dagegen können nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

Phosphorsäure reagiert mit Korund zu Metaphosphat nach der Formel:



Das Metaphosphat wird röntgenographisch nachgewiesen. Die in Tabelle 28 aufgeführten d-Werte stimmen mit den unter 13 - 430 registrierten Werten der X-Ray Powder Data File überein, vgl. dazu Nat. Bur. Standards, Mono 25, 1962; ebenso D'YVOIRE (105). Das Metaphosphat ist bei den oben genannten Versuchsbedingungen in der Phosphorsäure löslich.

Um die Kinetik der Auflösung zu studieren, werden an einer Korund-Kugel Ätzversuche in sechs Intervallschritten zu je 23 Stunden vorgenommen. Die Abb. 6 zeigt die sechs Stadien der Auflösung, deren Daten in Abb. 7 graphisch zusammengefaßt sind, (vgl. Tab. 23).

Das obere Teilbild veranschaulicht den Flächenzuwachs während der Auflösung. Im fünften Ätzstadium erreicht der Flächeninhalt ein Maximum und wird danach kleiner.

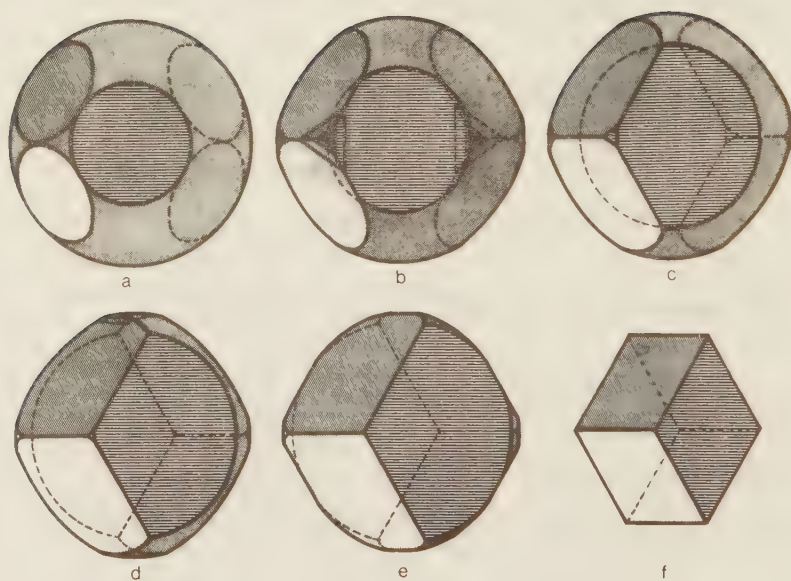


ABB. 6

Sechs Stadien der Auflösung von Korund-Einkristall-Kugeln ($\varnothing$ 4 mm) in H_3PO_4 bei 300°C .
 Blickrichtung ist senkrecht $[10\bar{1}2]$

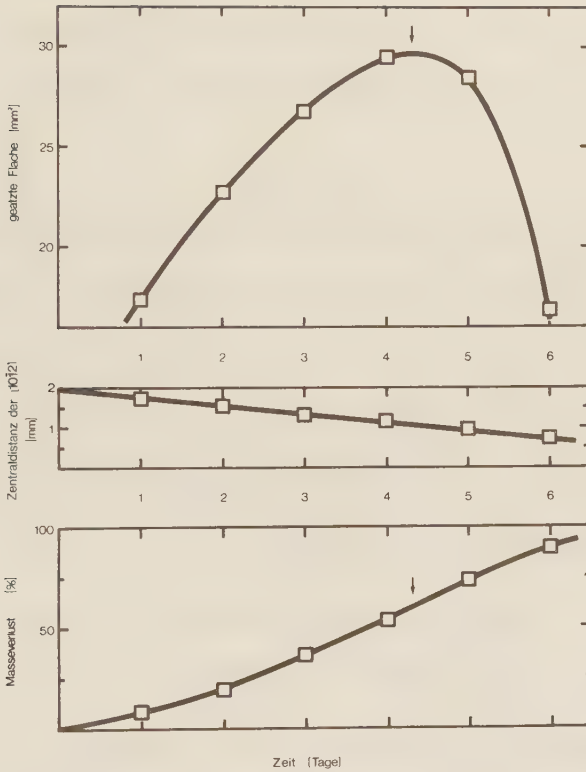


ABB. 7

Gegenüberstellung von geätzter Gesamtfläche, Zentraldistanz der $[10\bar{1}2]$ und Masseverlust in Abhängigkeit von der Zeit bei der Auflösung einer Korund-Einkristall-Kugel in H_3PO_4 bei 300°C . Siehe dazu S. 52

Im mittleren Bild wird die Zentraldistanz der $[10\bar{1}2]$ -Fläche über den gesamten Lösungsverlauf beobachtet.

Im unteren Bild wird der Masseverlust in $[\frac{1}{2}]$ gegenübergestellt, bezogen auf Ausgangsgewicht und -fläche der Korundkugel.

In der mittleren Darstellung der Abb. 7 kommt zum Ausdruck, daß die Zentraldistanz der $[10\bar{1}2]$ -Fläche linear abnimmt. Demnach müssen von der Kugeloberfläche in den sechs Intervallschritten Scheiben gleicher Dicke d_r abgetragen worden sein, wie in einer Darstellung der Abb. 8 verdeutlicht wird. Daraus läßt sich schließen, daß die vektorielle Auflösungsgeschwindigkeit $\vec{V}$ konstant sein muß. Sie beträgt für die Rhomboederfläche $[10\bar{1}2]$ bei einer Verschiebungsgeschwindigkeit $\vec{V}$:

$$\begin{aligned}\vec{V} &= 9,1 \times 10^{-2} \text{ mm/h,} \\ \vec{v}_{10\bar{1}2} &= 36,5 \times 10^{-2} \text{ mg/mm}^2 \text{ h.}\end{aligned}$$

Während der Auflösung ändert sich der Flächeninhalt der betrachteten Fläche derart, daß er zuerst zunimmt und bei genügender Größe durch Ausbildung gemeinsamer Kanten der Flächen der oberen und unteren Rhomboeder, schließlich abnimmt (Abb. 7 oben). Sobald der Lösungskörper nur noch von den $[10\bar{1}2]$ -Flächen begrenzt wird, ist die Lösungsendform erreicht. Die integrale Auflö-

sungsgeschwindigkeit v beträgt

$$v = 33,7 \times 10^{-2} \text{ mg/mm}^2\text{h}$$

und entspricht in der Größenordnung dem vorgenannten Wert $\vec{v}$.

Treten mehrere Flächen mit unterschiedlichen vektoriellen Auflösungsgeschwindigkeiten auf, so kann keine klare Aussage aufgrund des Masseverlustes in Abhängigkeit von Zeit und Oberfläche gemacht werden. Im vorliegenden Fall treten intermediär zwei weitere Flächen $[10\bar{1}3]$ und $[10\bar{1}8]$ auf, die wegen ihrer geringen Größe und des kurzzeitigen Auftretens für den oben genannten Wert der Auflösungsgeschwindigkeit v nicht in Betracht kommen sollten (s. Abb. 9). Tatsächlich ist den unterschiedlichen Werten für die Auflösungsgeschwindigkeit zu entnehmen, daß im ersten Fall der Betrachtung der vektoriellen Auflösungsgeschwindigkeit der Wert $\vec{v}$ nur für die $[10\bar{1}2]$ -Fläche gilt, im zweiten Fall aber pro Zeiteinheit die gesamte geätzte Fläche der Berechnung zugrunde gelegt wurde, entsprechend der Schraffur in Abb. 6. Also müssen die Auflösungsgeschwindigkeiten der $[10\bar{1}3]$ - und $[10\bar{1}8]$ -Flächen deutlich geringer sein. Diese verschwinden im Auflösungsprozess zu Gunsten der $[10\bar{1}2]$ -Fläche, die eine größere Verschiebungsgeschwindigkeit hat:

$$v_{10\bar{1}2} > v_{10\bar{1}3}, v_{10\bar{1}8}.$$

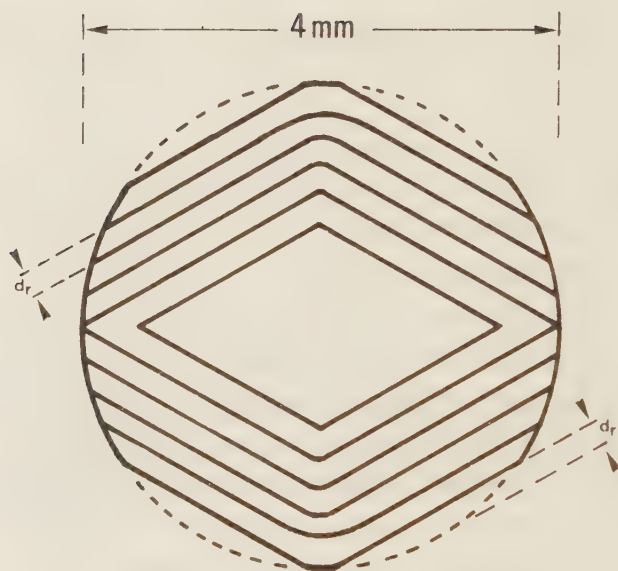


ABB. 8

Darstellung des konstanten Verschiebungsbetrages d_r der Rhomboederfläche $[10\bar{1}2]$ in den sechs Stadien der Auflösung einer Korund-Einkristall-Kugel in H_3PO_4 bei $300^\circ C$

Blickrichtung ist $[20\bar{2}1]$

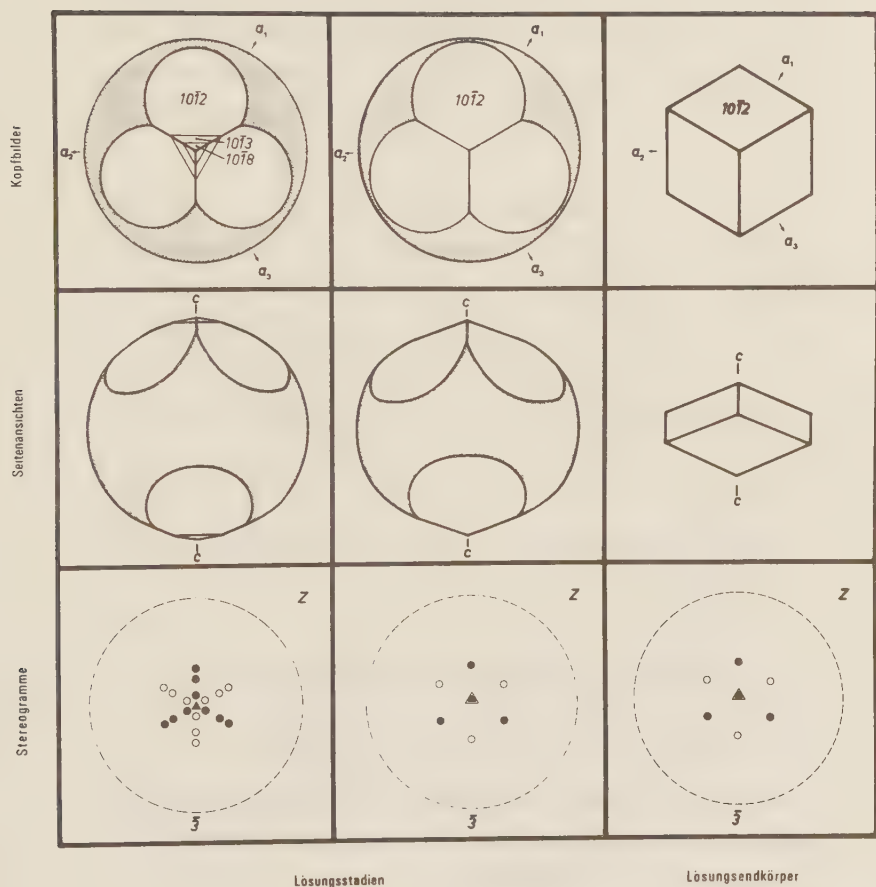


ABB. 9

Morphologie der Lösungskörper bei der Auflösung
in H_3PO_4 bei 300°C

Zum unteren Teilbild in Abb. 7 sei bemerkt, daß die Darstellungsart Masseverlust pro Zeit für die Auflösung von polyedrischen Körpern keine flächenspezifische Aussage erlaubt. Allerdings läßt sich aufgrund des Kurvenzuges eine Aussage über den Auflösungscharakter machen.

Wie in Abb. 6 dargelegt wird, entstehen auf der Kugelperipherie des Lösungskörpers zuerst begrenzte Flächen (partielle Auflösung). Durch Vergrößern der Flächeninhalte und Ausbildung gemeinsamer Kanten der oberen und unteren Rhomboeder geht die partielle Auflösung von diesem Zeitpunkt an in allseitige über. Dieser Übergang ist im fünften Ätzstadium durch einen Wendepunkt der Kurve gekennzeichnet, siehe Pfeil. Im oberen Teilbild der Abb. 7 entspricht dieses Stadium der maximal ausgebreiteten Fläche.

Die vermessenen Flächen der Korund-Einkristall-Kugeln sind mit ihren kristallographischen Daten in Abb. 9 wiedergegeben. Es treten nur Rhomboederflächen der allg. Lage $[h\bar{0}h1]$ auf. In folgender Tabelle sind die kristallgeometrischen Werte zusammengefaßt, siehe Tabelle 1 (umseitig).

Der Endkörper wird von der Rhomboederfläche $[10\bar{1}2]$ gebildet. In der Abb. 9 ist weiterhin zu erkennen, daß die Phosphorsäure die Korundkugel in der Äquatorzone

nicht ätzt. Der Angriff erfolgt an sechs Stellen der Kugel. Diese Orte, die sich zu kreisrunden Flächen ausbreiten, können als Ausstichpunkte der Normalen auf $[10\bar{1}2]$ verstanden werden.

TABELLE 1

Auflösung in H_3PO_4 bei $300^\circ C$			
Nr.	Bravais	φ	ϵ
1	$10\bar{1}2$	30°	$38^\circ 13'$
2	$10\bar{1}3$	30°	$27^\circ 42'$
3	$10\bar{1}8$	30°	$11^\circ 8'$

Diese kreisrunden Flächen sind im frühen Ätzstadium als deutliche Abplattungen auf der Kugeloberfläche zu erkennen. Der Krümmungsradius der Kugel strebt nach der Flächenmitte dem Wert $r = \infty$ zu. Bei fortschreitender Auflösung und damit verbundener Ausbreitung der Fläche erscheint diese bis zum Ablauf von ca. 23 Std. leicht gekrümmt. In diesem Stadium berühren sich die auf der Kugel kreisrund abzeichnenden Rhomboederflächen (Abb. 6a). Danach bilden sich die Lösungsflächen völlig eben aus und verschieben sich nur noch parallel zu sich selbst.

Diese Art der Flächenausbildung ist bei Konvexkugelätzung bisher noch nicht beobachtet worden.

Der Übergang zur ungelösten Kugeloberfläche ist scharfkantig. An einigen Lösungskörpern ist das Aufwachsen von Reaktionsprodukt auf den nicht abgetragenen Kugelbereichen zu erkennen. Diese werden mit einer feinkristallinen Haut überzogen, welche die Auflösung an der Grenze Rhomboederfläche / Kugeloberfläche hindert. Das wirkt sich so aus, daß das Reaktionsprodukt wie eine Art Kraterrand stehen bleibt, die Rhomboederfläche sich bis zu dieser Grenze jedoch weiterhin plan abtragen läßt. Bei gut bewegten Lösungskörpern kann sich eine Reaktionschicht in der beschriebenen Stärke nicht ausbilden. Der Übergang von gelöster zu ungelöster Kugeloberfläche bleibt trotzdem scharfkantig, d.h. ohne Reaktionssaum. Solche Lösungskörper erwecken den Eindruck eines mechanischen Anschliffs.

An Lösungskörpern sehr kurzer Ätzzeiten, z.B. 15 Sek., werden auf der Kugeloberfläche Bereiche mit spezifischen Ätzstrukturen beobachtet. Diese sind in Abb. 10 zu erkennen, vgl. dazu die Beobachtungen von SCHEUPLEIN und GIBBS (32). Die goniometrische Vermessung dieser Bereiche der Kugeloberfläche ergibt die Winkelkoordinaten

$$\varphi = 38^{\circ}, \quad \psi = 30^{\circ}$$

und entspricht damit der Flächenlage $[10\bar{1}2]$.

Dadurch, daß die Phosphorsäure bei den vorgegebenen Versuchsbedingungen unterschiedlich kondensiert ist, d.h., der Kondensationsgrad sich in einem von der thermischen Entwässerung abhängigen Gleichgewicht befindet, läßt sich folgern, daß die Kondensationsprodukte der Phosphorsäure verschieden adsorbiert werden. Aus geometrischen Gründen und Gründen der Ladungsverteilung ist anzunehmen, daß sich Phosphationen in Bereichen hoher Halbkristall-Lagendichte, höher kondensierte Ionen aber in Bereichen geringer Halbkristall-Lagendichte der Kugeloberfläche anreichern werden. Den auf der Kugeloberfläche kristallographisch möglichen Halbkristall-Lagendichten steht ein Spektrum kondensierter Phosphorsäure-Ionen gegenüber, so daß aufgrund der flächenspezifischen Adsorption alle Adsorptionsplätze belegt werden können. Das angreifende Agens ist H_3PO_4 , und es erscheint logisch, daß das kleinste Glied der kondensierten Phosphorsäuremischung schneller diffundieren kann.

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß die Fläche $[10\bar{1}2]$ die höchste Auflösungsgeschwindigkeit hat. Das erlaubt die Annahme, daß sie eine große Halbkristall-Lagendichte aufweisen sollte.

Andererseits wird die Kugeloberfläche im frühen Ätzstadium, ca. 15 Sekunden, auf die Lagen $[10\bar{1}3]$ und $[10\bar{1}8]$ untersucht. Im Bereich



ABB. 10

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Lage $[10\bar{1}2]$ einer in H_3PO_4 geätzten Korund-Einkristall-Kugel

$$\vartheta = 20^{\circ} \quad \text{und} \quad \varphi = 30^{\circ},$$

das entspricht einer Lage zwischen $[10\bar{1}3]$ und $[10\bar{1}8]$, wird die Bildung von Stufen beobachtet.

Der Auflösungsprozess einer Korund-Einkristall-Kugel in Phosphorsäure kann charakterisiert werden als Auflösung aufgrund der flächenspezifischen Adsorption. Wegen der Blockierung der übrigen Kugeloberfläche durch Adsorption höher kondensierter Phosphorsäure-Ionen und unterdrückter Desorption des Reaktionsproduktes tritt eine selektive Auflösung aus der Halbkristall-Lage durch H_3PO_4 ein. Dies führt zur ungekrümmten Ausbildung der Rhomboederfläche $[10\bar{1}2]$, vgl. Abschnitt 3.3 (Abb. 2).

Die Stereogramme (Literatur dazu siehe (106-108)) in Abb. 9 geben die Symmetrie der Lösungskörper wieder. Es wird nicht die volle Symmetrie der ditrigonalskale-noedrischen Klasse $\bar{3}m$ erreicht. Die Lösungsstadien und -endkörper entsprechen der Symmetrie der rhomboedrischen Klasse $\bar{3}$.

In Abb. 11 sind zwei Photographien wiedergegeben, die die Oberflächenbeschaffenheit der geätzten Kugeln verdeutlichen sollen. Blickrichtung in Bild a ist $[0001]$. Hier wird dokumentiert, daß in der Äquatroebe, also senkrecht $[0001]$, die Kugel nicht abgetragen wird. Die

Ätzgruben, die zu erkennen sind, bilden sich auf Grund des Kugelschleifverfahrens aus, das trotz Politur noch Mikrorisse hinterlassen hat. Diese Ätzgruben vergrößern sich im Auflösungsprozess nicht nennenswert. Die Flächen sind völlig eben ausgebildet. Auf den Flächen befinden sich sog. hillocks, das sind Erhebungen auf der Fläche, die stehenbleiben, weil ringsherum wesentlich schneller abgetragen wird. Diese hillocks entstehen durch punktuell-elles Aufwachsen von Reaktionsprodukt während des Lösungsvorganges, weil nicht auf ausreichende Bewegung geachtet wird. Das Reaktionsprodukt $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ löst sich bei genügender Bewegung der Kugel auf. Die abgebildete Kugel entspricht einer Lösungsdauer von 46 Stunden und ist für photographische Zwecke bedampft worden.

In Bild b ist eine Kugel nach einer Lösungsdauer von 92 Stunden wiedergegeben. Gewählt wird die Blickrichtung senkrecht zur Fläche $[10\bar{1}2]$. Diese Kugel ist nicht bedampft worden, damit die völlig ebene Flächenausbildung anhand der durch den Kristall hindurch sichtbaren gradlinigen Kanten demonstriert werden kann.



ABB. 11a



ABB. 11b

Ausbildung von Lösungskörpern bei der Auflösung von Korund-Einkristall-Kugeln in H_3PO_4 bei 300°C

a) Reaktionszeit 46 Stunden, Kugel ist bedampft mit MgO

b) Reaktionszeit 92 Stunden, unbedampft

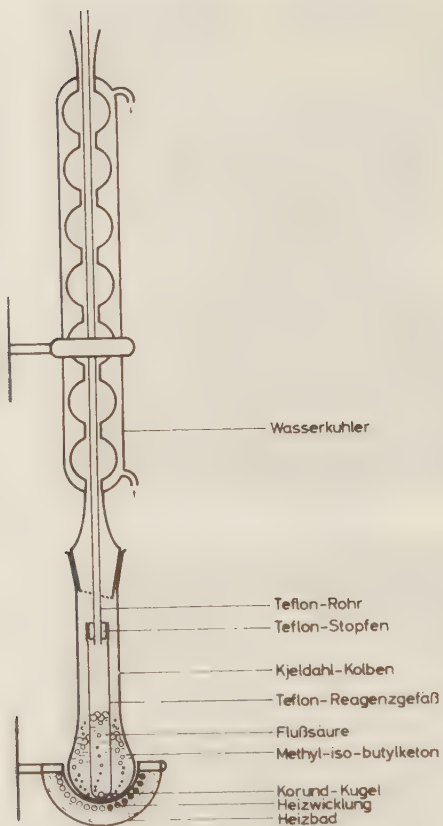


ABB. 12

Apparatur für Auflösungsversuche in Flußsäure

4.2.2 AUFLÖSUNG IN HF

In Abb. 12 ist der Versuchsaufbau wiedergegeben. Wegen der stark ätzenden Flußsäure kann keine offene Apparatur Verwendung finden. Die Reaktionstemperatur ist durch den Siedepunkt des Methyl-iso-butylketons (K_p : $116,9^{\circ}\text{C}$) festgelegt. Durch die aufsteigenden Blasen der siedenden Säure wird die Korundkugel ausreichend bewegt.

In fünf Intervallschritten von jeweils einer Woche werden die Auflösungsdaten von einer Korundkugel festgehalten. In Abb. 13 ist der Masseverlust pro Zeit aufgetragen (vgl. Tab. 24). Die Auflösung ist äußerst gering. Sie erreicht in 5 Wochen einen Wert von 1,6 %. Anhand des konkaven Kurvenzuges ist ersichtlich, daß die Korundkugel in Flußsäure partiell geätzt wird.

Die Abb. 14 zeigt eine Korundkugel nach einem Lösungszeitraum von 5 Wochen. Die Kugel ist überzogen mit konzentrischen Ringen, deren Zentren parallel $[0001]$ verlaufen. Diese Ringe sind nicht kreisrund, sondern aufgrund der Abtragung trigonal verzerrt.

Ähnliche Ringe werden bei der Auflösung von Korundkugeln in Phosphorsäure beobachtet. Sichtbar bleiben diese Ringe nur im frühen Stadium der Auflösung bis etwa 5 % Masseverlust.

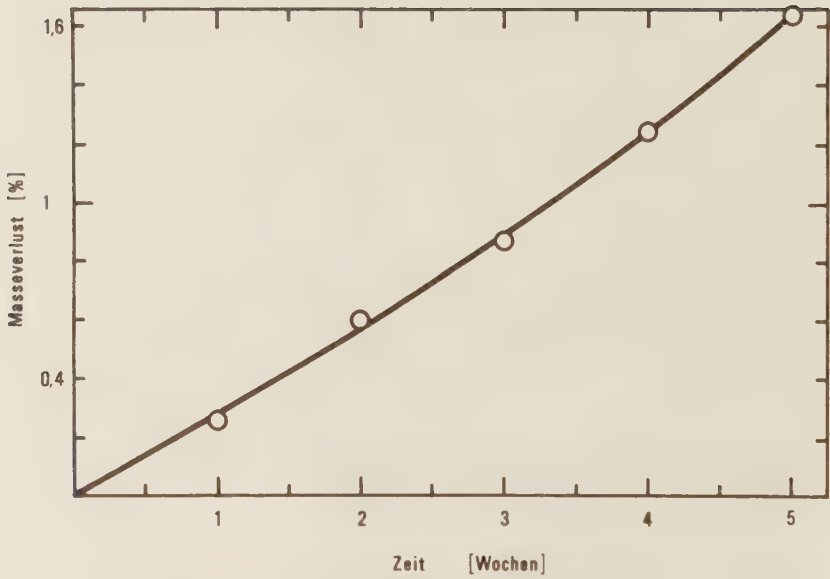


ABB. 13

Masseverlust als Funktion der Zeit bei der Auflösung
von Korund-Einkristall-Kugeln in HF ; Kp: 117°C



ABB. 14

Beginn der Ausbildung einer Lösungsfläche bei der
Auflösung von Korund-Einkristall-Kugeln in HF
REM-Aufnahme

4.3 REAKTION VON KORUND-EINKRISTALL-KUGELN MIT SCHMELZEN

4.3.1 AUFLÖSUNG IN $K_2S_2O_7$

Der Versuchsaufbau für die Auflösung in Kaliumdisulfat ist in Abb. 15 wiedergegeben. Mittels einer Exzenter-scheibe erzeugt die Apparatur eine Schüttelbewegung. Das Platinkörbchen für die Korundkugeln hat die Form c der Abb. 3. Vor jedem Lösungsversuch werden die Kugeln über der Schmelze kurzzeitig temperiert. Die $K_2S_2O_7$ -Schmelze zersetzt sich nach längeren Versuchszeiten zu K_2SO_4 . Sie wird deshalb für jeden Versuch frisch ange-setzt.

Die Kinetik der Auflösung in Kaliumdisulfat wird an drei Versuchsreihen mit verschiedenen Temperaturen stu-di-ert. Von jeweils einer Kugel werden die Auflösungsda-ten in Intervallschritten von 30 Minuten ($700^{\circ}C$), 15 Mi-nuten ($800^{\circ}C$) und 5 Minuten ($900^{\circ}C$) festgehalten. In Abb. 16 (Tab. 19) sind die Daten graphisch zusamme-ge-faßt. Anhand der Darstellungsweise Masseverlust pro Zeit zeigen die Kurvenzüge konkaven Anstieg. Ähnlich den Versuchen in Phosphorsäure ist daraus zu schließen, daß die Kugeln partiell geätzt werden.

Für die Masseverluste von 30 bzw. 60 Gew.-% und die

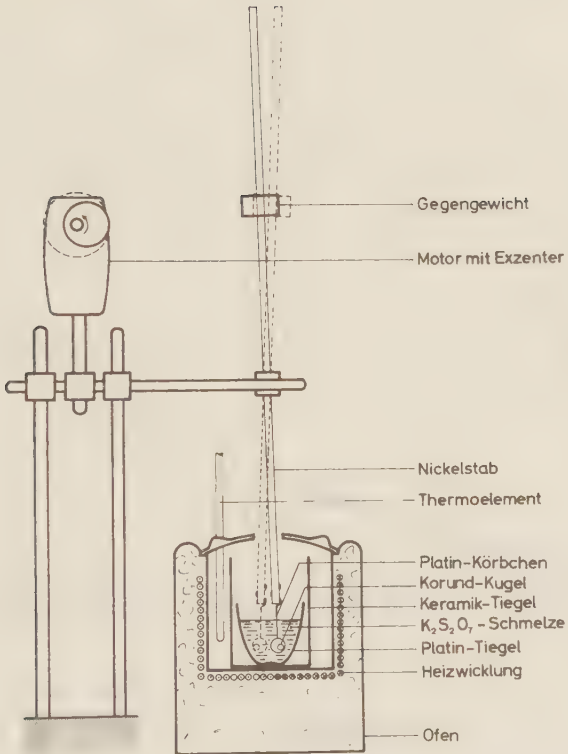


ABB. 15

Apparatur für Auflösungsversuche in Kaliumdisulfat

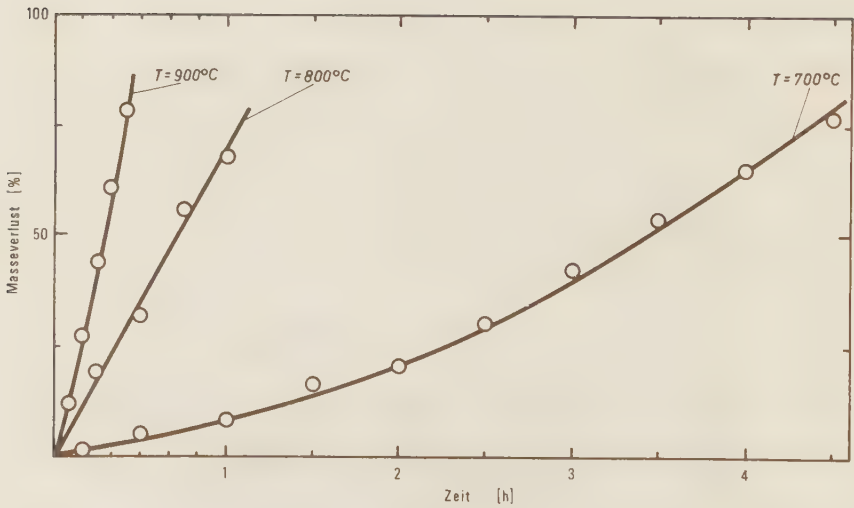


ABB. 16

Masseverlust als Funktion der Zeit bei der Auflösung
von Korund-Einkristall-Kugeln in $K_2S_2O_7$

Temperaturen von 700° bis 900°C werden die Auflösungsgeschwindigkeiten v_s berechnet. Diese sind gegen die reziproke Temperatur in Abb. 17 (Tab. 20) aufgetragen. Die zur Berechnung zugrunde gelegte Fläche setzt sich aus Rhomboeder- und Skalenoederelementen zusammen. Diese haben an der gesamt geätzten Fläche im jeweiligen Temperaturbereich und bei fortschreitender Auflösungszeit unterschiedliche Anteile. Da nur der gesamte Masseverlust und die Gesamtfläche ermittelt werden konnte, macht sich dies in den voneinander abweichenden Steigungen der Geraden bemerkbar.

Nach der Beziehung

$$\ln v_s = \ln k - E_A/RT$$

läßt sich die Aktivierungsenergie der Auflösung aus der Steigung der Geraden in Abb. 17 berechnen. Für den Masseverlust von 30 Gew.-% beträgt sie

$$E_A = 34,3 \text{ kcal/mol}$$

und für 60 Gew.-%

$$E_A = 32,0 \text{ kcal/mol.}$$

Es ist verständlich, daß die Aktivierungsenergie bei 30% Gewichtsverlust einen höheren Wert hat, als bei 60% Gewichtsverlust, da im ersten Fall noch Flächen geringerer Verschiebungsgeschwindigkeit mit erfaßt worden sind.

Bei der Auflösung in $K_2S_2O_7$ entstehen Skalenoeder-

flächen der allgemeinen Lage $[hkil]$ und Rhomboederflächen $[h\bar{o}hl]$. Die Morphologie des Lösungskörpers ist temperaturabhängig. Bei höheren Temperaturen wird die Ausbildung des Skalenoeders, bei tieferen Temperaturen die Ausbildung des Rhomboeders begünstigt. Die kristallgeometrischen Werte lauten:

TABELLE 2

Auflösung in $K_2S_2O_7$ 700°-900°C			
Nr.	Bravais	φ	ϱ
1	$10\bar{1}3$	30°	$27^\circ 42'$
2	$14.\bar{5}.\bar{9}.18$	$9^\circ 24'$	$46^\circ 4'$

Die Verschiebungsgeschwindigkeiten lassen sich wie folgt ordnen:

$$\begin{aligned}
 v_{h\bar{o}hl} &> v_{hkil} & (T < 800^\circ C) \\
 v_{hkil} &> v_{h\bar{o}hl} & (T > 800^\circ C)
 \end{aligned}$$

Die morphologischen Daten der Auflösung sind in Abb. 18 dargestellt. Der Endkörper wird für eine Reaktionstemperatur von 700°C angegeben. Die Flächen bei dieser Temperatur sind rauh ausgebildet und erscheinen schwächer gekrümmt als bei Versuchen mit Temperaturen von 900°C. Bei höheren Temperaturen sind die Flächen

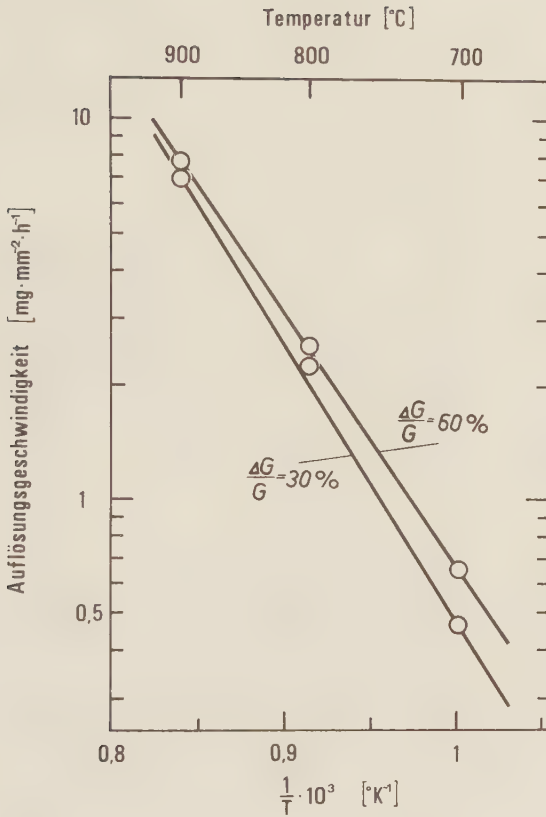


ABB. 17

Auflösungsgeschwindigkeit als Funktion der reziproken Temperatur bei der Reaktion von Korund-Einkristall-Kugeln mit Kaliumdisulfat

weniger rauh.

Die Morphologie der Lösungskörper in $K_2S_2O_7$ ähnelt stark derjenigen in H_3PO_4 . Es werden ebenso von Anfang an auf der Kugeloberfläche definierte Flächenlagen abgetragen, wobei der übrige Kugelbereich nicht geätzt wird. Der Krümmungsradius der Flächen erreicht nicht wie in H_3PO_4 den Wert $r = \infty$, sondern behält hier einen endlichen Wert. Nach der Beobachtung verflachen die geätzten Flächen mit zunehmender Lösungsdauer, d.h., der Krümmungsradius wird zum Endkörper hin größer. Diese Beobachtung wird ebenfalls von HEIMANN und FRANKE (8,9) an Lösungskörpern von Rutil- und Spinell-Einkristallen gemacht. Von LACMANN (85) ist dieser Effekt geometrisch abgeleitet worden.

In der Äquatorzone, also senkrecht $[0001]$ wird Korund nicht angegriffen. Es ist lediglich eine schwache Ätzgrubenbildung zu erkennen, die wie im Falle der Phosphorsäure auf Riefen zurückzuführen ist. Diese sind infolge der Kugelpolitur entstanden und täuschen auf begrenzten Bereichen niedere ζ -Werte, d.h. ätzbefähige Lagen vor.

SEEBACH (31) stellt fest, daß die Auflösung einer Korund-Einkristall-Kugel in der Prismenzone beginnt, später aber in anderen Richtungen überwiegt. Wahr-

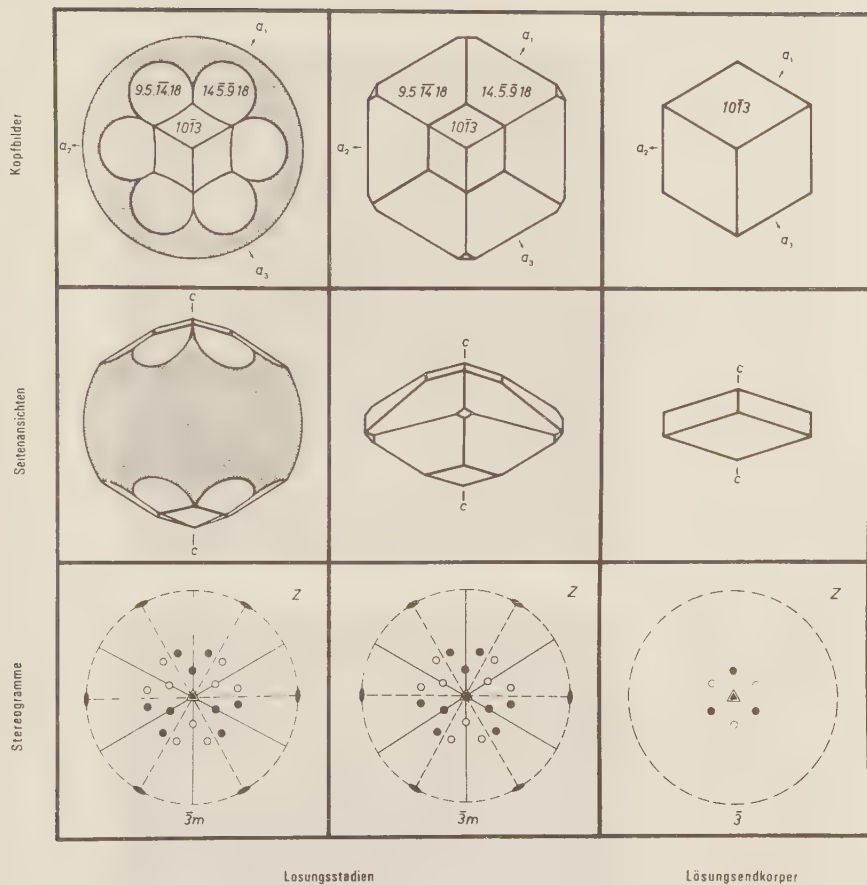


ABB. 18

Morphologie der Lösungkörper bei der Auflösung in $K_2S_2O_7$ im Temperaturbereich $700^\circ - 800^\circ C$

scheinlich handelt es sich hier um die oben beschriebene Beobachtung der Ätzgruben. Diese zeigen aber keine Prismenflächen, sondern von $\vartheta = 90^\circ$ verschiedene Werte. Somit war diese Aussage nicht korrekt. Der Endkörper, den SEEBACH erhält, wird als Skalenoeder $[41\bar{5}4]$ (G_2) bzw. $[21\bar{3}4]$ (G_1) mit $\varphi = 10^\circ 53'$ u. $\xi = 46^\circ 10'$ mit einem bzw. mehreren kontinuierlich ineinander übergehenden Rhomboedern indiziert. Diese entsprechen den Lagen $[10\bar{1}2]$, $[10\bar{1}3]$ sowie $[10\bar{1}4]$. Als Lösungsmittel benutzt SEEBACH KHSO_4 . Verglichen mit eigenen Versuchen, wird der Endkörper bei einer Temperatur von ca. 800°C entstanden sein. Das Lösungsmittel KHSO_4 ist unter diesen Bedingungen zu $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ kondensiert.

Die Stereogramme in Abb. 18 geben die Symmetrie der Lösungskörper wieder. Die Zwischenstadien zeigen die Symmetrie der ditrigonal-skalenoedrischen Klasse $\bar{3}m$, der Endkörper nur bei Reaktionstemperaturen unter 800°C , die der rhomboedrischen $\bar{3}$.

In Abb. 19 sind zwei Photographien von Lösungskörpern wiedergegeben. In Bild a ist die Ausbildung nach 1,5 Stunden bei 700°C zu sehen. Blickrichtung ist $[0001]$. Die Rhomboeder- und Skalenoederflächen sind nicht scharf voneinander getrennt. Spätere Kanten sind durch stufenweisen Übergang der Flächen gekennzeichnet. In Bild b ist der Lösungskörper nach 30 Minuten Auflö-

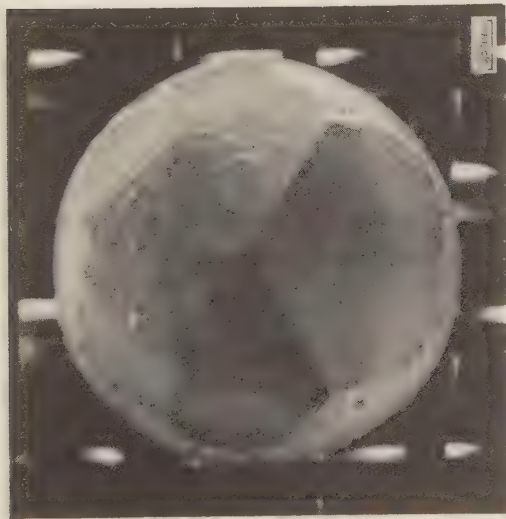


ABB. 19a

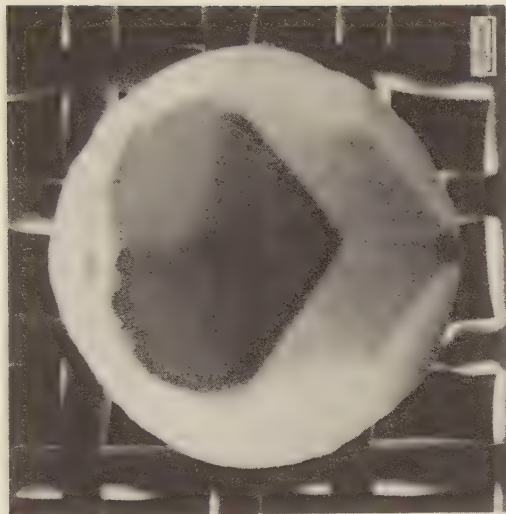


ABB. 19b

Ausbildung von Lösungskörpern bei der Auflösung von Korund-Einkristall-Kugeln in $K_2S_2O_7$

- a) Reaktionszeit 1,5 Stunden bei $700^\circ C$, Kugel bedampft mit MgO
- b) Reaktionszeit 30 Minuten bei $800^\circ C$, Kugel bedampft mit MgO

sung bei 800°C zu sehen. Die Blickrichtung ist senkrecht $[10\bar{1}3]$. Ätzgruben und Stufen sind vorzugsweise an solchen Stellen entstanden, an denen sich später Ecken bzw. Kanten ausbilden. An beiden Korundkugeln ist zu erkennen, daß in der Äquatorebene nicht gelöst wird. Für photographische Zwecke werden die Lösungskörper mit MgO bedampft.

4.3.2 AUFLÖSUNG IN $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

Bei der Auflösung in $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -Schmelze kann aus apparativen Gründen eine Schüttelvorrichtung nicht verwendet werden. Der modifizierte Versuchsaufbau ist in Abb. 20 wiedergegeben. Die Korund-Einkristall-Kugel wird in einem Platinkörbchen der Form b (Abb. 3) kreisend bei verschiedenen Auslenkungen bewegt. In einer weiteren Versuchsreihe findet die Auflösung in "ruhender" Schmelze statt, d.h. es erfolgt keine erzwungene Kon-

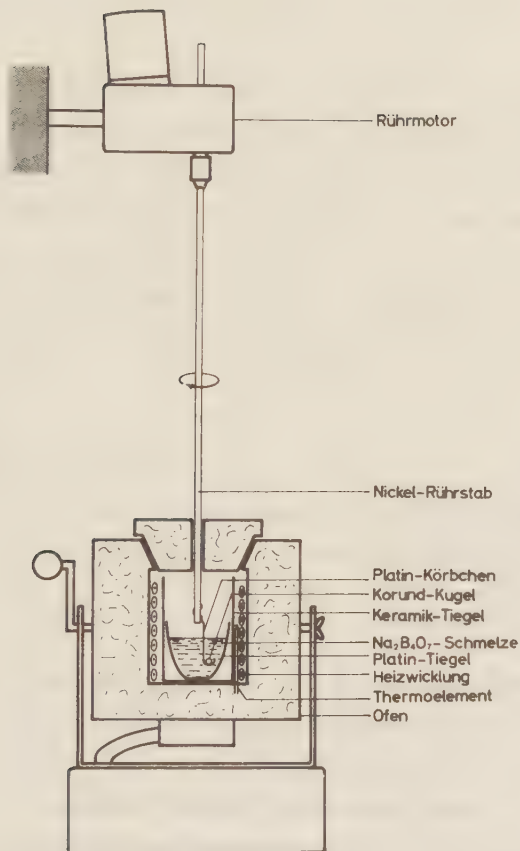


ABB. 20

Apparatur für Auflösungsversuche in Natriumtetraborat

vektion durch Bewegung, Reaktionstemperatur ist 1000°C .

Der Einfluß der Bewegung auf die Auflösung ist in Abb. 21 wiedergegeben. Die Darstellung erfolgt in der Gegenüberstellung des Masseverlustes zur Zeit. Erwartungsgemäß zeigen die bewegten Kugeln mit 7 mm Auslenkung die größte Auflösungsgeschwindigkeit. Zusammen mit den Auflösungswerten zentral bewegter Kugelkörper heben sich diese deutlich von denen in ruhender Schmelze ab.

Ein nachteiliger Effekt tritt bei Kugeln in ruhender Schmelze auf. An den Auflagepunkten in den Platinkörbchen bilden sich aufgrund unterschiedlicher Konvektionen Kavernen.

Auf Korundkugeln bilden sich in $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -Schmelze keine Flächen aus. Der Lösungskörper wird in allen Richtungen gleichmäßig abgetragen. Lediglich an den Polen der Kugeln ist eine leichte Kantenausbildung zu erkennen. Die Kanten verlaufen über die Kugeloberfläche bis zu einem maximalen Winkel $\varphi = 20^{\circ}$ in ditrigonaler Anordnung.

Ein Vergleich der bisher aufgeführten graphischen Darstellung über Masseverlust als Funktion der Zeit zeigt, daß gegenüber den vorangegangenen Auflösungsversuchen in

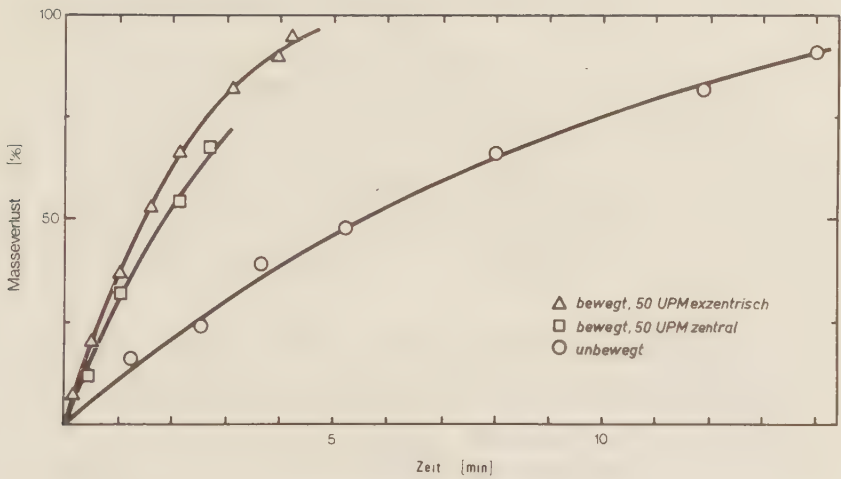


ABB. 21

Masseverlust als Funktion der Zeit bei der Auflösung von Korund-Einkristall-Kugeln in $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$; Fp: 1000°C

Phosphorsäure und $K_2S_2O_7$ -Schmelze (Abb. 7 und 16) die Kurven einen anderen Verlauf nehmen. Bei der Auflösung in $Na_2B_4O_7$ - und den entsprechenden Versuchen in V_2O_5 - und PbO - PbF_2 -Schmelzen ist die Kurve der Funktion $\Delta G = f(t)$ konvex in bezug auf die ΔG -Koordinate, d.h., der Wert $\Delta G/\Delta t$ wird im Laufe der Auflösung kleiner.

Der umgekehrte Fall wird bei der Auflösung in Phosphorsäure und $K_2S_2O_7$ -Schmelze beobachtet. Hier wird der Wert $\Delta G/\Delta t$ während der Auflösung größer, der Kurvenzug der Funktion $\Delta G = f(t)$ ist somit konkav in bezug auf die ΔG -Koordinate.

Dies kann folgendermaßen erklärt werden. Bei der allseitigen Auflösung eines Konvexkörpers (Kugel oder Polyeder mit ebenen oder konvex gekrümmten Flächen), der keine einspringenden Kanten aufweist, wird die Oberfläche bei der Auflösung stets kleiner. Wenn die Absolutwerte der Verschiebungsgeschwindigkeit der einzelnen Flächen nur wenig differieren, wird die pro Zeiteinheit abgelöste Masse bei der Auflösung kleiner, da auch die Oberfläche kleiner wird.

Anders liegen die Verhältnisse, wenn sich an der Kugel nur bestimmte Lösungsflächen ausbilden, die übrige Kugelfläche jedoch nicht angegriffen wird. Vom Ausstichpunkt der Flächennormalen auf der entsprechenden

Lösungsfläche ausgehend verschiebt sich die L-Fläche parallel zu sich selbst mit konstanter Geschwindigkeit. Da die für die Lösung zur Verfügung stehende Oberfläche dabei laufend größer wird, muß auch der Wert $\Delta G/\Delta t$ mit fortschreitender Auflösung größer werden (partielle Auflösung). Sobald sich jedoch im fortgeschrittenen Lösungsstadium die L-Flächen berühren, d.h. gemeinsame Kanten und Ecken bilden, und auf diese Weise die nicht angegriffene Kugeloberfläche verschwindet, resultiert ein Polyeder, dessen Oberfläche wie im vorgenannten Fall bei der weiteren Auflösung kleiner wird. Entsprechend durchläuft der Wert $\Delta G/\Delta t$ ein Maximum und wird dann kleiner (vgl. Abb. 7, S. 51).

Die vorstehend beschriebenen Fälle der allseitigen bzw. partiellen Auflösung stellen offenbar Extremfälle dar, da in bestimmten Fällen auch annähernd lineare Anstiege der Funktion $\Delta G = f(t)$ beobachtet werden (vgl. Auflösung in hydrothermalen Medien, Abschnitt 4.4).

Übergänge von allseitiger zu partieller Auflösung sollen im folgenden in Anlehnung an Arbeiten von LACMANN am Beispiel eines zweidimensionalen quadratischen Gitters demonstriert werden (siehe dazu Abb. 22).

Ausgangsform ist statt einer Kugel im dreidimensionalen Fall hier entsprechend ein Kreis:

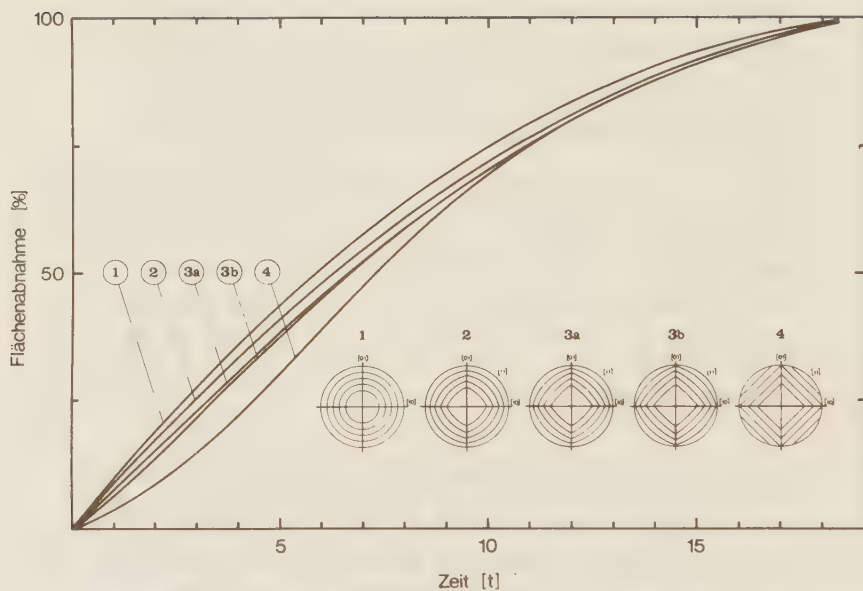


ABB. 22

Flächenabnahme als Funktion der Zeit für einen Kreis unter Zugrundelegung eines zweidimensionalen quadratischen Gitters und unterschiedlicher Entwicklung des Krümmungsradius. Siehe dazu Text S. 85.

Fall 1: Alle $[hk]$ -Ränder verschieben sich mit gleicher Geschwindigkeit v , die Lösungsform bleibt ein Kreis. Die Kurve der Funktion $\Delta F = f(t)$ (F = Fläche, t = Zeit) ist konkav in bezug auf die ΔF -Koordinate, d.h., der Wert $\Delta F / \Delta t$ wird im Laufe der Auflösung kleiner. Das entspricht im Dreidimensionalen dem Fall der sich kontinuierlich auflösenden Kugel.

Fall 2: Alle Ränder verschieben sich mit konstanter Geschwindigkeit in die Richtungen $[\bar{1}\bar{1}]$ etc.. Der Krümmungsradius des Randes bleibt konstant. Es resultiert als L-Form ein Quadrat mit entsprechend gekrümmten Rändern (siehe dazu Abb. 1, S. 35). Auch hier nimmt der Wert $\Delta F / \Delta t$ ab, die Funktion $F = f(t)$ ist konvex in bezug auf die ΔF -Koordinate.

Fall 3a: Die Auflösung erfolgt analog zu Fall 2, jedoch wächst der Krümmungsradius der Ränder linear zur Zeit auf den 2,5-fachen Wert. Der Anstieg $\Delta F / \Delta t$ ist bis zur Flächenabnahme auf 50% linear.

Fall 3b: Wie Fall 3a, jedoch Anwachsen des Krümmungsradius auf den 5-fachen Wert. Diese Kurve ist zu Beginn der Auflösung bereits konkav in bezug auf die ΔF -Koordinate, der Wert $\Delta F / \Delta t$ wird bei der Auflösung größer.

Fall 4: Die Ränder $[11]$ verschieben sich von Anfang an

völlig eben mit konstanter Geschwindigkeit parallel zu sich selbst, die übrige Kugelperipherie wird nicht angegriffen. Es ergibt sich der typische Kurvenverlauf für den Fall der partiellen Auflösung: $\Delta F / \Delta t$ wird zuerst größer (konkaver Kurvenverlauf), sobald sich die ebenen [11]-Ränder berühren und ein exaktes Quadrat bilden, durchläuft die Funktion $F = f(t)$ einen Wendepunkt. Von jetzt ab wird $\Delta F / \Delta t$ kleiner (konvexer Kurvenverlauf).

Die Beispiele 2 - 4 zeigen, daß die Übergänge von konvexem zu konkavem Kurvenverlauf durch kontinuierliche Zunahme des Krümmungsradius bei Auflösungsprozessen gedeutet werden können.

4.3.3 AUFLÖSUNG IN V_2O_5

Der Versuchsaufbau entspricht dem in Abb. 15 dargestellten. Bei 950°C wird die Korundkugel in einem Platinkörbchen der Form c (s. Abb. 3) in Intervallschritten von 10 bzw. 30 Minuten zur Reaktion gebracht.

Die Masseverluste pro Zeit sind in Abb. 23 wiedergegeben. Die Kurvenzüge haben konvexen Anstieg. Dies bestätigt die Beobachtung, daß die Korundkugeln von Anfang an allsei-

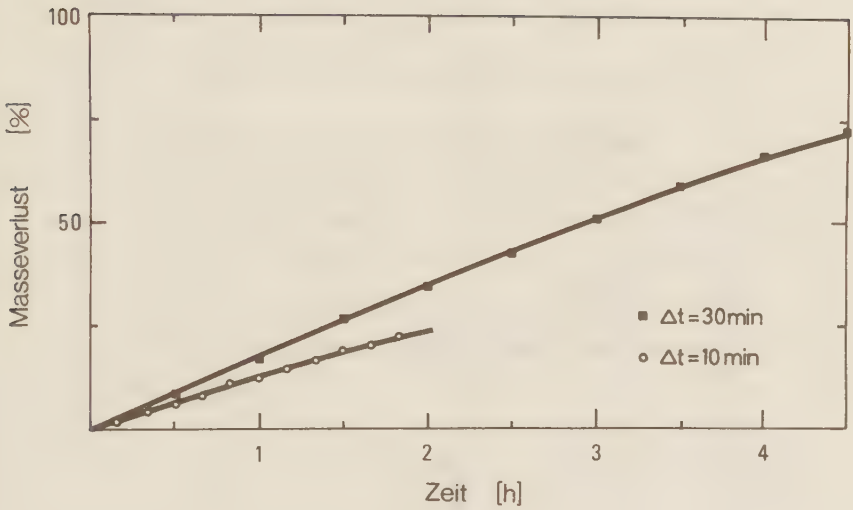


ABB. 23

Masseverlust als Funktion der Zeit bei der Auflösung von Korund-Einkristall-Kugeln in V_2O_5 unter Berücksichtigung verschiedener Intervallschritte; F_p : 950°C

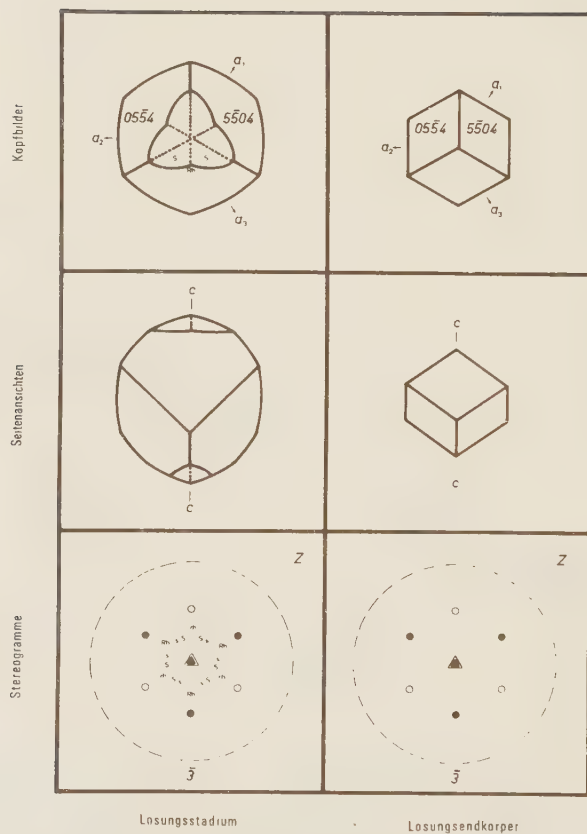


ABB. 24

Morphologie der Lösungskörper bei der Auflösung
in V_2O_5 bei $950^\circ C$

tig geätzt werden. In Abb. 23 (Tab. 18) sind zwei Kurvenzüge mit verschiedenen Intervallschritten bei konstanter Temperatur dargestellt. Daraus ergibt sich, daß bei kleiner gewählten Intervallschritten die Auflösung verzögert wird. Die Verzögerung beträgt ca. 30%, wenn das Zeitintervall von 30 Minuten auf 10 Minuten verkürzt wird. Es handelt sich offenbar um einen Anlaufeffekt der Reaktion.

In Abb. 24 sind die kristallographischen Daten der Ätzung von Korundkugeln in V_2O_5 zusammengefaßt. Die Flächen sind glatt und leicht gekrümmt, bei den Lösungsstadien stärker, beim Endkörper schwächer; das bedeutet, der Krümmungsradius nimmt zu. Bei der Auflösung in V_2O_5 kann die folgende blanke Oberfläche (Poliereffekt) als Lösungsfläche vermessen werden.

TABELLE 3

Auflösung in V_2O_5 bei 950°C			
Nr.	Bravais	φ	ϑ
1	$\bar{5}054$	30°	$63^\circ 4'$

Es ist eine Rhomboederfläche der allgemeinen Lage $[\bar{h}0h1]$. Diese Fläche bildet auch den Endkörper. Weiterhin tritt in den Lösungsstadien an den Polen ein trigonaler Bereich auf, der stark gerauht ist. Er wird von mehreren konvexen

und konkaven Kanten durchlaufen. Die sich dadurch abzeichnenden einzelnen Bereiche können nicht vermessen werden. Es kann nur vermutet werden, daß eine Flächenausbildung unterdrückt wird. So können die Bereiche als mögliche Skalen-oederflächen S oder Rhomboederflächen Rh aufgefaßt werden.

4.3.4 AUFLÖSUNG IM SYSTEM PbO-PbF_2

Die Versuchsanordnung entspricht der in Abb. 15 dargestellten. Wegen der größeren Dichte der Bleisalze ($\rho = 8,24$ bis $9,53$) gegenüber Korund ($\rho = 3,9$) wird ein Platinkörbchen der Form d (Abb. 3) verwendet, das oben geschlossen ist. Die Reaktionstemperatur aller Versuchsreihen ist 950°C .

AUFLÖSUNG IN PbF_2

Die Intervallschritte für die Auflösung an stets derselben Kugel werden mit $\Delta t = 1$ Minute festgelegt. Das hat seinen Grund in der großen Auflösungsgeschwindigkeit und dem hohen Dampfdruck des PbF_2 . Der Ofenraum wird wegen des aggressiven PbF_2 -Dampfes zusätzlich mit einem Schutztiegel versehen, der infolge Korrosion stets erneuert werden muß.

Korundkugeln werden in PbF_2 -Schmelzen allseitig geätzt. Das drückt sich in einer graphischen Darstellung für Masseverlust pro Zeit (Abb. 28) derart aus, daß der Kurvenzug konvexen Anstieg hat.

In Abb. 25 sind die kristallographischen Daten der Auflösung in PbF_2 zusammengefaßt. Es entstehen zwei Rhomboederflächen der allgemeinen Lage $[\text{h}0\bar{\text{h}}1]$ und eine Skalenoederfläche $[\text{hkil}]$. In folgender Tabelle sind die kristallgeometrischen Daten aufgeführt.

TABELLE 4

Auflösung in PbF_2 bei 950°C			
Nr.	Bravais	φ	ϑ
1	$10\bar{1}2$	30°	$38^\circ 13'$
2	$20\bar{2}1$	30°	$72^\circ 23'$
3	$3.7.\bar{1}0.3$	13°	$77^\circ 56'$

Während des Lösungsvorganges dominiert die $[10\bar{1}2]$ -Fläche und bildet den Endkörper. Aufgrund der Beobachtung lassen sich die Auflösungsgeschwindigkeiten der geätzten Flächen ordnen:

$$v_{10\bar{1}2} > v_{20\bar{2}1} > v_{3.7.\bar{1}0.3}$$

Die Rhomboederflächen haben demnach die größte Ver-

schiebungsgeschwindigkeit.

AUFLÖSUNG IN PbO-PbF_2

Für die kinetische und morphologische Untersuchung der Auflösung von Korundkugeln im System PbO-PbF_2 wird als Mittelglied eine Mischung aus 1 Mol PbO und 1 Mol PbF_2 gewählt. Die Intervallschritte betragen 2 Minuten.

Die Kugeln werden allseitig geätzt, wie aus Abb. 28 (Tab. 22) anhand des konvex ansteigenden Kurvenzuges zu ersehen ist.

Die kristallographischen Daten gehen aus Abb. 26 hervor. Es entstehen zwei Rhomboeder- und zwei Skalenoederflächen:

TABELLE 5

Auflösung in PbO-PbF_2 (1 : 1 Mol) 950°C			
Nr.	Bravais	φ	ζ
1	$30\bar{3}5$	30°	$43^\circ 23'$
2	$\bar{5}054$	30°	$63^\circ 4'$
3	$4.\bar{1}8.14.15$	$17^\circ 48'$	$59^\circ 54'$
4	$12\bar{3}1$	$10^\circ 54'$	$76^\circ 30'$

Der Lösungskörper wird von der Skalenoederfläche $[12\bar{3}1]$ gebildet. Aufgrund der Beobachtung lassen sich die

Auflösungsgeschwindigkeiten wie folgt ordnen:

$$v_{12\bar{3}1} > v_{30\bar{3}5} > v_{\bar{5}054} > v_{4.\bar{1}8.14.15}$$

In reinem PbO lassen sich bei 950°C keine Auflösungsversuche durchführen, weil bei dieser Temperatur PbO nicht in klaren Schmelzfluß übergegangen ist. Es werden daher 10 Mol PbO mit 1 Mol PbF₂ als Flußmittel versetzt, damit sich die Lösungsergebnisse bei 950°C vergleichen lassen.

Die Intervallschritte betragen 3 Minuten. Die Auflösung der Korundkugeln geschieht allseitig, somit ergibt sich in Abb. 28 ein konvex ansteigender Kurvenzug für den Masseverlust pro Zeit.

Die kristallographischen Daten gehen aus Abb. 27 hervor. Es entstehen nur Rhomboederflächen in erster und zweiter Stellung. Folgende Flächen treten auf:

TABELLE 6

Auflösung in PbO-PbF ₂ (10 : 1 Mol) 950°C			
Nr.	Bravais	φ	ξ
1	$\bar{1}018$	30°	11° 8'
2	$\bar{5}054$	30°	63° 4'
3	$12.0.\bar{1}2.1$	30°	86° 59'

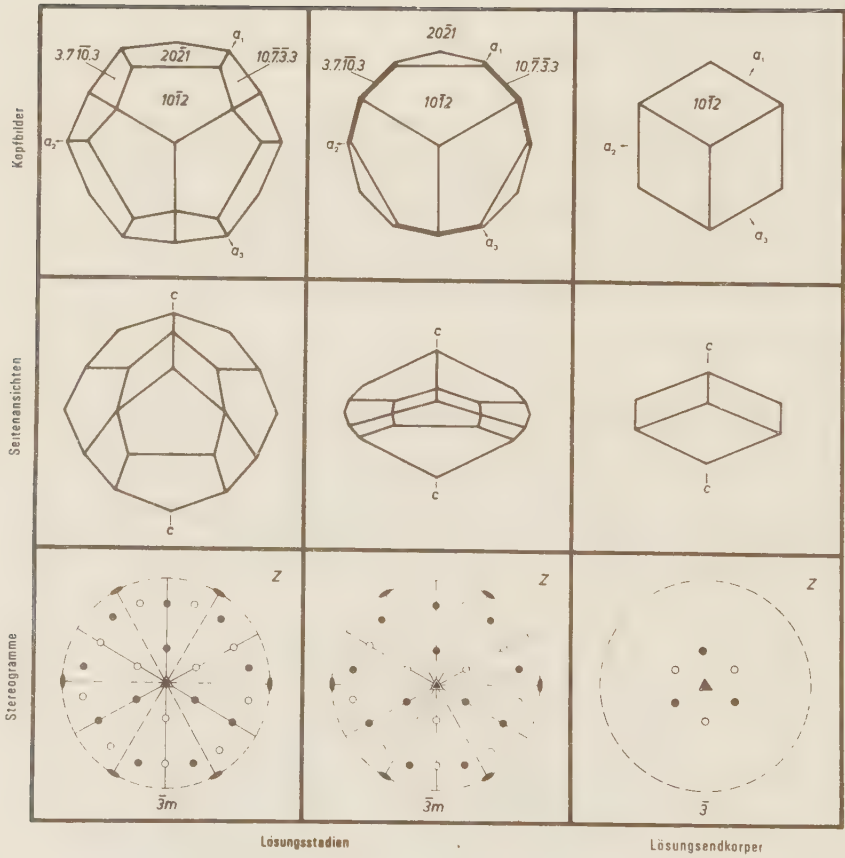


ABB. 25

Morphologie der Lösungskörper bei der Auflösung
in PbF_2 bei 950°C

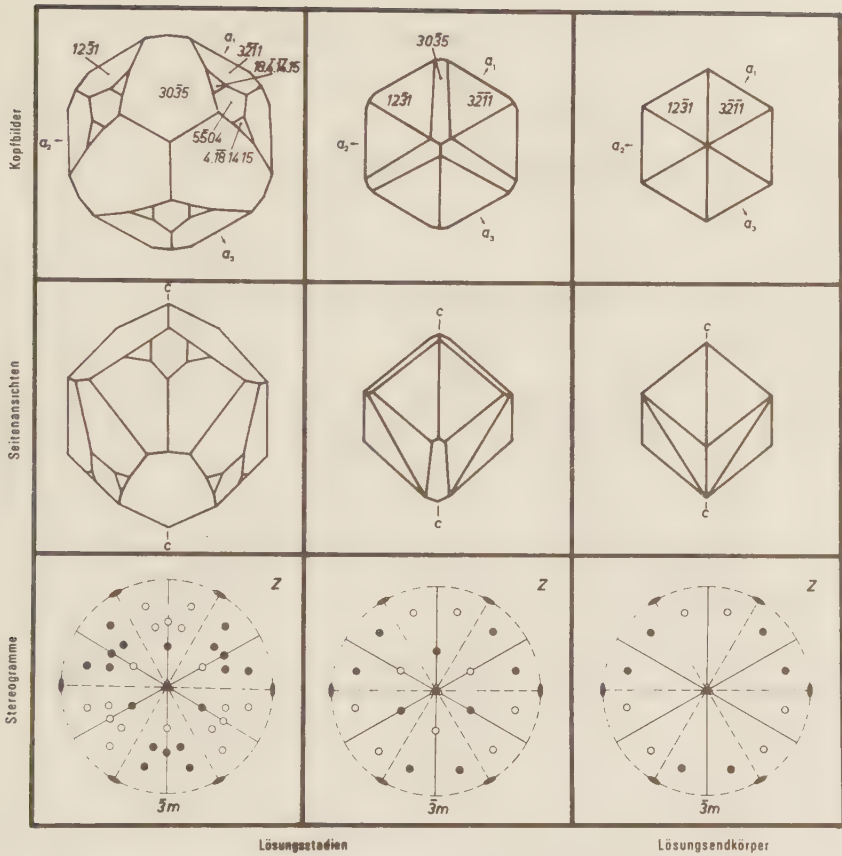


ABB. 26

Morphologie der Lösungskörper bei der Auflösung
in PbO-PbF_2 (Molverhältnis 1:1) bei 950°C

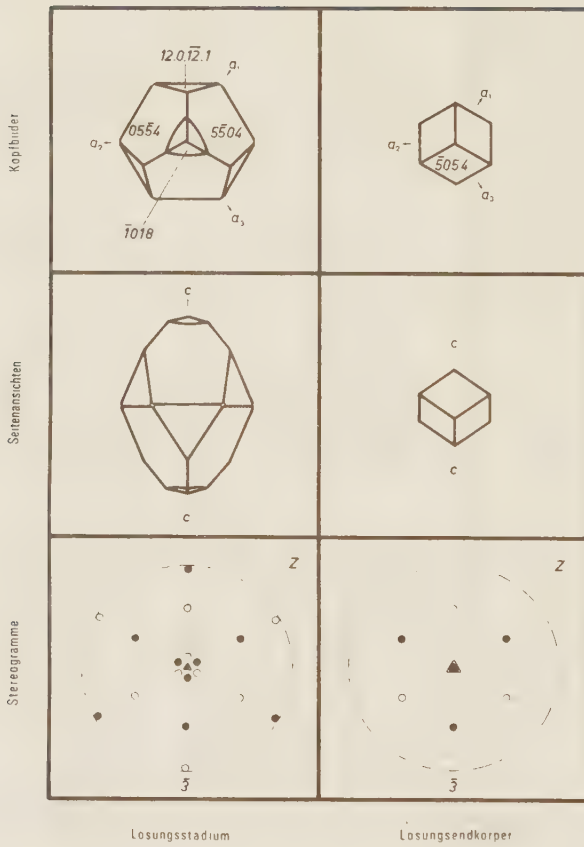


ABB. 27

Morphologie der Lösungskörper bei der Auflösung
in PbO-PbF_2 (Molverhältnis 10:1) bei 950°C

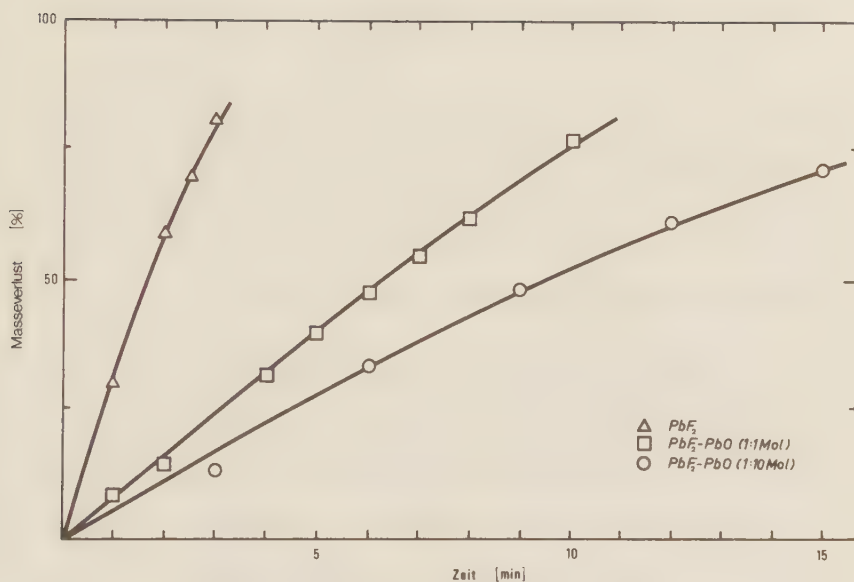


ABB. 28

Masseverlust als Funktion der Zeit bei der Auflösung von Korund-Einkristall-Kugeln im System $PbO-PbF_2$ bei $950^\circ C$

Der Lösungsendkörper wird von der Fläche $[50\bar{5}4]$ gebildet. Der Größe nach lassen sich die Auflösungsgeschwindigkeiten ordnen:

$$v_{50\bar{5}4} > v_{12.0.\overline{12}.1} > v_{\bar{1}018}$$

Abschließend sei bemerkt, daß die Auflösung von Korund-Einkristallkugeln im System PbO-PbF_2 Lösungskörper ergibt, die allseitig geätzt werden. Reine PbF_2 -Schmelze löst am schnellsten, durch Zugabe von PbO wird die Auflösungsgeschwindigkeit verringert (s. Abb. 28).

Eine Aussage über morphologische Gemeinsamkeiten oder Abfolgen im System PbO-PbF_2 lassen die drei herausgegriffenen Zusammensetzungen nicht zu.

4.4 REAKTION VON KORUND-EINKRISTALL-KUGELN MIT HYDROTHERMALEN LÖSUNGEN

Die hydrothermalen Untersuchungen am Korund werden mit einer Hochdruck-Hochtemperatur-Anlage der Firma TEM-PRES, Pennsylvania, durchgeführt. Den schematischen Aufbau der Anlage zeigt Abb. 29. Das Druckgefäß (Legierung: Haynes René 41) hat bei einer Bohrung von 12,5 mm im Durchmesser und einer maximalen Länge von 22 cm ein Fassungsvermögen

von 27 ml. Damit bei der Auflösung ein ungehinderter Zutritt der Reaktionslösung zur Korundkugel gewährleistet ist, wird für diese ein V2A - Netz als Auflage benutzt (s. Abb. 30). Dieses Netz befindet sich ca. 3 cm über dem Boden des Druckgefäßes. Die Reaktionstemperatur ist bei allen Versuchen 600°C . Als Thermoelementmeßstelle dient eine Bohrung im Druckgefäß. Beim Aufheizen steigt in den stets voll gefüllten Autoklaven der Druck und wird bis zum Erreichen der Reaktionstemperatur durch manuelle Betätigung des Ablassventils auf 3 Kbar korrigiert.

HEIMANN (109) stellt eine starke Thermosyphonwirkung im Autoklaven fest. Dieser für den Stoffabtransport ausschlaggebende Effekt ist dadurch bedingt, daß der Verschuß des Autoklaven oben aus dem Heizofen herausragt und Wärme abgibt. Dadurch kann sich kein stabiles Gleichgewicht einstellen, weil sich im unteren (heißeren) Bereich des Druckgefäßes der Inhalt mit geringerer Dichte gegenüber oberen (kälteren) Schichten mit größerer Dichte befindet.

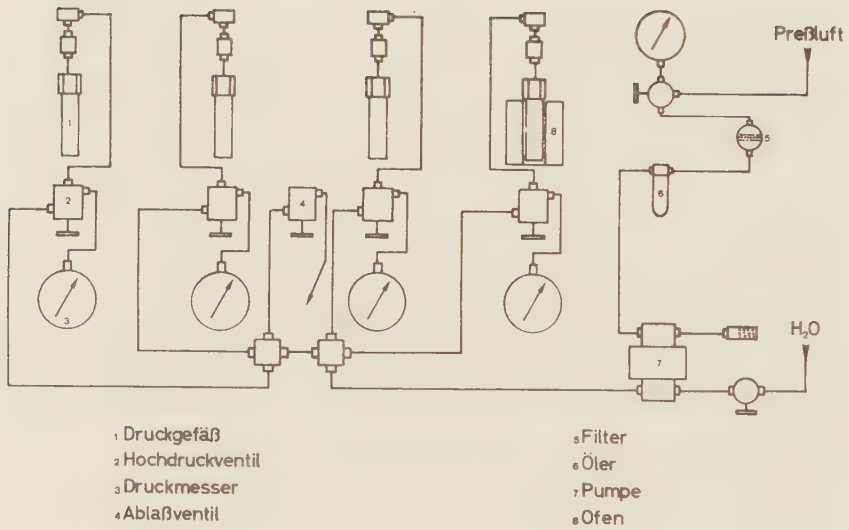


ABB. 29

Schematischer Aufbau der Hochdruck-Hochtemperatur-Anlage

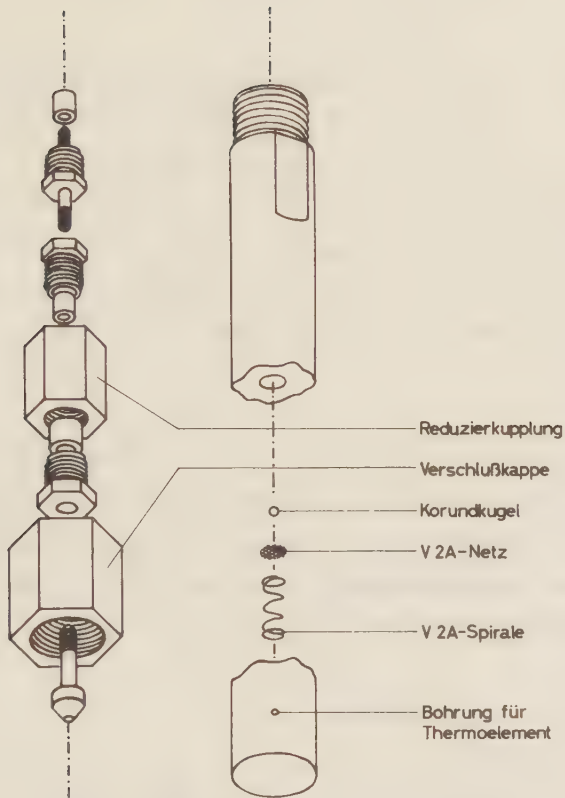


ABB. 30

Aufriß eines Druckgefäßes

4.4.1 AUFLÖSUNG IN 0,1 m K_3PO_4

Die kinetischen Daten der Auflösung in K_3PO_4 gehen aus der Abb. 31 hervor. Die Darstellung Masseverlust pro Zeit läßt einen linearen Anstieg der Kurve erkennen.

Die Morphologie der Lösungskörper zeigt, daß die Korundkugeln im frühen Stadium in der Äquatorebene nicht geätzt werden. Die kinetischen Daten allein lassen diesen Schluß nicht zu.

Die vermessenen Flächen der Korundkugeln sind mit ihren kristallographischen Daten in Abb. 32 wiedergegeben. Es treten Rhomboederflächen in erster und zweiter Stellung sowie eine Skalenoederfläche auf. Ihre kristallgeometrischen Werte lauten:

TABELLE 7

Auflösung in 0,1 m K_3PO_4 bei 600°C, 3 Kbar			
Nr.	Bravais	φ	ϱ
1	$\bar{1}013$	30°	$27^\circ 42'$
2	$20\bar{2}5$	30°	$32^\circ 13'$
3	$\bar{5}054$	30°	$63^\circ 4'$
4	$53\bar{8}3$	$8^\circ 12'$	$74^\circ 36'$

Die in Abb. 32 dargestellten Lösungskörper sind nach

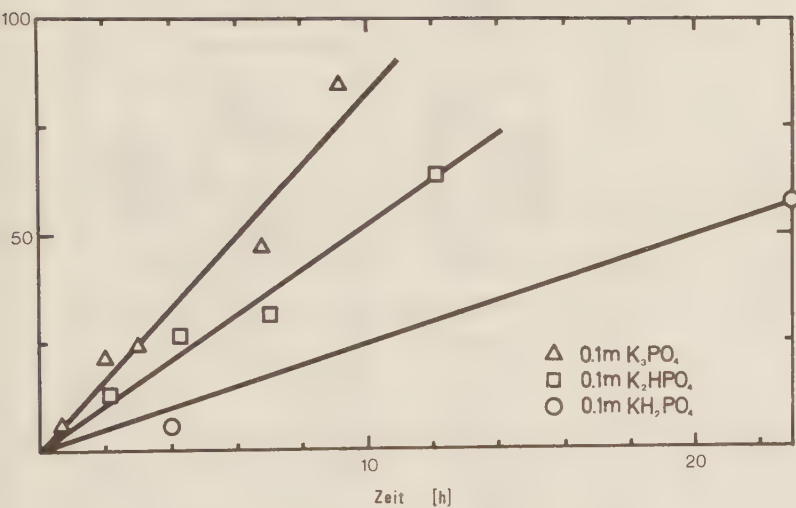


ABB. 31

Masseverlust als Funktion der Zeit für die Auflösung
im tertiären, sekundären und primären 0,1m Kalium-
phosphat bei 600°C und 3 kbar

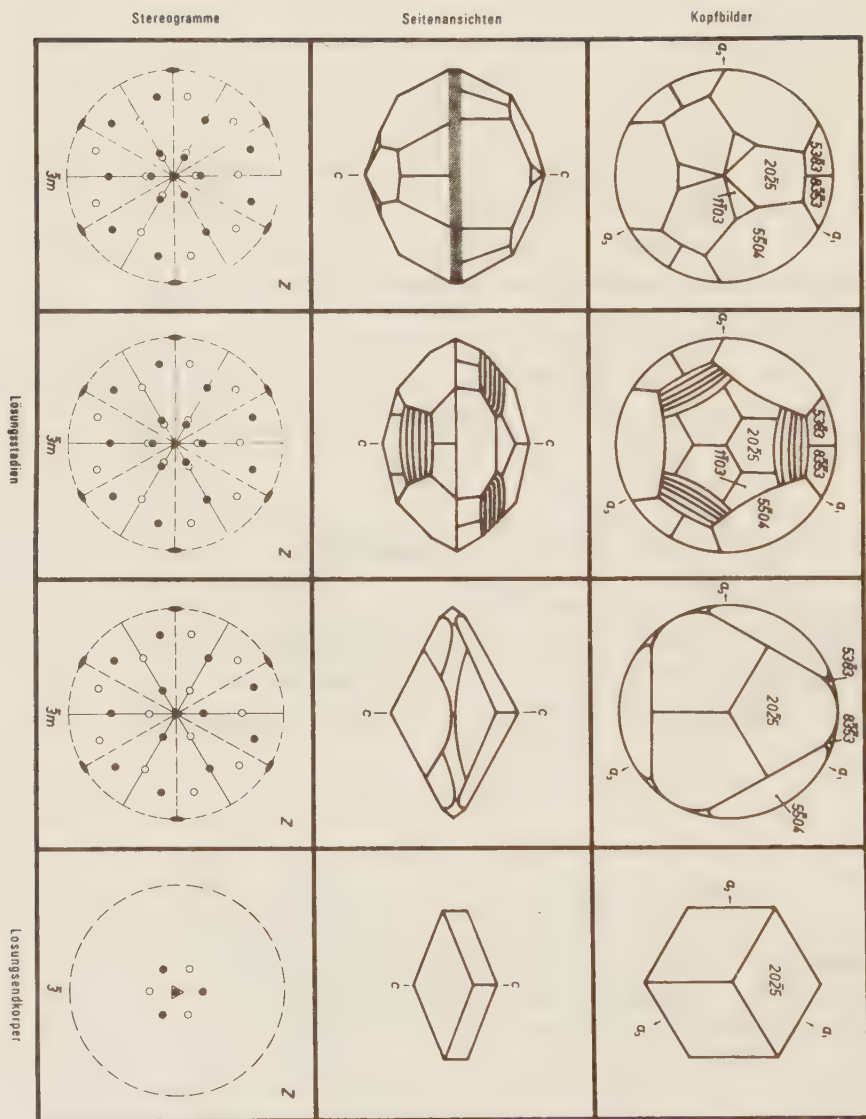


ABB. 32

Morphologie der Lösungskörper bei der Auflösung in
 $0,1\text{m K}_3\text{PO}_4$ bei 600°C und 3 kbar

steigendem Masseverlust geordnet. Dabei wurde jeweils das Ergebnis einer ununterbrochenen Ätzung zugrunde gelegt. Im folgenden wird versucht, die Auflösungsgeschwindigkeiten zu ordnen:

$$v_{20\bar{2}5} > v_{\bar{1}013}, v_{\bar{5}054}, v_{53\bar{8}3}$$

Demnach lösen sich Rhomboederflächen schneller auf als Skalenoederflächen. Die Darstellung des Endkörpers ergibt sich aus dieser Beobachtung. Da zu Beginn des Lösungsvorganges Skalenoederflächen auftreten, aber aufgrund der kleineren Lösungsgeschwindigkeit zugunsten der Rhomboederflächen verdrängt werden, tritt auch hier der Fall einer Symmetrieeinminderung von $\bar{3}m$ zu $\bar{3}$ ein.

An einigen Lösungskörpern wird beobachtet, daß die Oberflächenbeschaffenheit einzelner Flächenlagen nicht einheitlich ist. Im folgenden soll eine Fläche beschrieben werden, deren eine Seite eben und glatt ausgebildet bzw. andere Seite rauh und gestuft ist: In Abb. 32 ist im zweiten Lösungsstadium ein Lösungskörper dargestellt, dessen Rhomboederfläche $[20\bar{2}5]$ zur Hälfte in parallelen Stufen fortgesetzt wird. Eine Vermessung der Stufen ergibt, daß sie außer der Rhomboederfläche $[20\bar{2}5]$ von der Flächenlage $[53\bar{8}3]$ bzw. $[8\bar{3}53]$ des sich anschließenden Skalenoeders gebildet werden.

4.4.2 AUFLÖSUNG IN 0,1 m K_2HPO_4

In Abb. 31 (Tab. 26) sind die kinetischen Daten der Auflösung in K_2HPO_4 wiedergegeben. In der Darstellung Masseverlust pro Zeit ergibt sich ein linearer Anstieg der Kurve. Hieraus läßt sich keine Aussage über das Auflösungsverhalten machen (partielle oder allseitige Ätzung der Kugeloberfläche).

Alle Flächen, die während des Lösungsvorganges auftreten, werden vermessen und mit ihren kristallographischen Daten in Abb. 33 dargestellt. Im frühen Ätzstadium treten drei Rhomboederflächen der allgemeinen Lage $[\bar{h}0h1]$ bzw. $[h0\bar{h}1]$ und Skalenoederflächen $[hkil]$ auf. An einem Lösungskörper, der längere Zeit geätzt wurde (zweites Lösungsstadium) treten an die Stelle der Skalenoederflächen Rhomboederflächen. In einem Fall werden aus drei vicinalen Flächen: zwei Skalenoeder, ein Rhomboeder, letztlich ein Rhomboederfläche gebildet.

In Tabelle 8 sind die Lösungsflächen mit ihren kristallgeometrischen Daten aufgeführt: Aus den vicinalen Skalenoedern $[\bar{1}\bar{1}.2.13.6]$ und $[13.\bar{2}.\bar{1}\bar{1}.6]$ wird die Rhomboederfläche $[20\bar{2}1]$ gebildet, aus den vicinalen Skalenoedern $[11.\bar{8}.\bar{3}.8]$, $[8.\bar{1}\bar{1}.3.8]$ und dem vicinalen Rhomboeder $[2\bar{2}03]$ die Rhomboederfläche $[5\bar{5}04]$. Hier ist ganz offensichtlich, daß Skalenoederflächen zugunsten von Rhomboederflächen

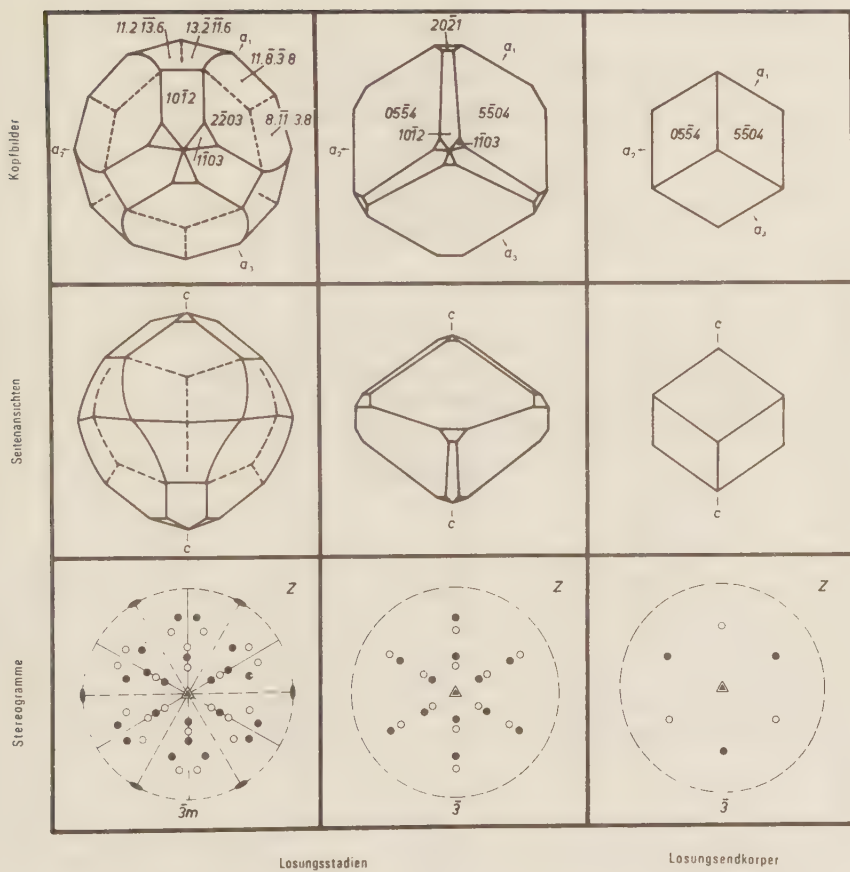


ABB. 33

Morphologie der Lösungskörper bei der Auflösung in
 0,1m K_2HPO_4 bei 600°C und 3 kbar

verdrängt werden, d.h. Rhomboederflächen die höhere Auflösungsgeschwindigkeit haben. Daraus läßt sich die Rangordnung der Auflösungsgeschwindigkeit ableiten:

$$v_{\overline{5}054} > v_{\overline{1}013}, v_{10\overline{1}2} > v_{20\overline{2}1} > v_{\overline{2}023} > v_{11.\overline{3}.\overline{8}.8}, v_{13.\overline{2}.\overline{11}.6}$$

TABELLE 8

Auflösung in 0,1 m K_2HPO_4 bei 600°C, 3 Kbar			
Nr.	Bravais	φ	ϱ
1	$\overline{1}013$	30°	27°42'
2	10 $\overline{1}2$	30°	38°13'
3	$\overline{2}023$	30°	46°24'
4	$\overline{5}054$	30°	53° 4'
5	20 $\overline{2}1$	30°	72°23'
6	11. $\overline{3}.\overline{8}.8$	14°42'	62°48'
7	13. $\overline{2}.\overline{11}.6$	21°48'	72°39'

4.4.3 AUFLÖSUNG IN 0,1 m KH_2PO_4

Die kinetischen Daten der Auflösung in KH_2PO_4 sind der graphischen Darstellung Masseverlust pro Zeit in Abb. 31 (Tab. 27) zu entnehmen. Die Abb. 34 zeigt einen

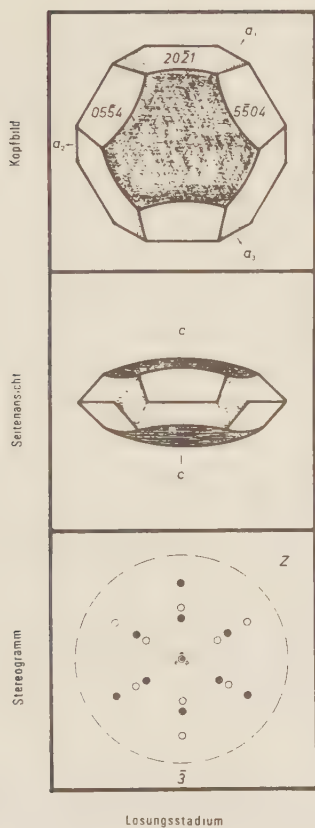


ABB. 34

Morphologie der Lösungskörper bei der Auflösung in
 $0,1\text{m KH}_2\text{PO}_4$ bei 600°C und 3 kbar

Lösungskörper. Große Bereiche sind mit Stufen (Schraffur) bedeckt. Diese Stufen können vermessen werden. Andere Bereiche sind mit Stufen vielfältiger Flächen übersät, so daß sie gerundet erscheinen und nicht vermessen werden können (Punktierung).

TABELLE 9

Auflösung in 0,1 m KH_2PO_4 bei 600°C, 3 Kbar			
Nr.	Bravais	φ	ϱ
1	$\bar{5}054$	30°	63° 4'
2	20 $\bar{2}$ 1	30°	72° 23'
3	10 $\bar{1}$ 1	30°	57° 35'
4	000i	---	0°

Als Flächen bilden sich zwei Rhomboeder aus. Die Flächenlagen Nr. 3 und 4 sind die Stufenelemente einer nicht ausgebildeten Fläche.

Die Auflösungs geschwindigkeit nimmt vom tertiären zum primären Phosphat hin ab. Das ist aus der Abnahme der Basizität in dieser Reihenfolge zu erklären. Keine der Kurven in Abb. 31 gibt Auskunft über den Lösungscharakter der Kugeloberflächen, wie es bei den Versuchen in Schmelzlösungen der Fall war.

4.4.4 AUFLÖSUNG IN 0,1 m K_2SiO_3

Die Darstellung Masseverlust pro Zeit in Abb. 35 (Tab. 30) ergibt bei Versuchen mit K_2SiO_3 einen linearen Anstieg. Die morphologischen und kristallographischen Daten der Auflösung in K_2SiO_3 sind in Abb. 36 wiedergegeben. Es entstehen Rhomboederflächen in erster und zweiter Stellung sowie Skalenoederflächen, welche im weiteren Ätzverlauf in einen Rhomboeder übergehen. Die Flächen haben die Lagen:

TABELLE 10

Auflösung in 0,1 m K_2SiO_3 bei 600°C, 3 Kbar			
Nr.	Bravais	φ	ϱ
1	$10\bar{1}2$	30°	$38^\circ 13'$
2	$\bar{5}054$	30°	$63^\circ 4'$
3	$30\bar{3}1$	30°	$78^\circ 3'$
4	$11.\bar{3}.\bar{8}.8$	$14^\circ 42'$	$62^\circ 48'$

Die Auflösungsgeschwindigkeiten der Flächen lassen sich aufgrund der Beobachtung folgendermaßen ordnen:

$$v_{\bar{5}054} > v_{10\bar{1}2} > v_{30\bar{3}1} > v_{11.\bar{3}.\bar{8}.8}$$

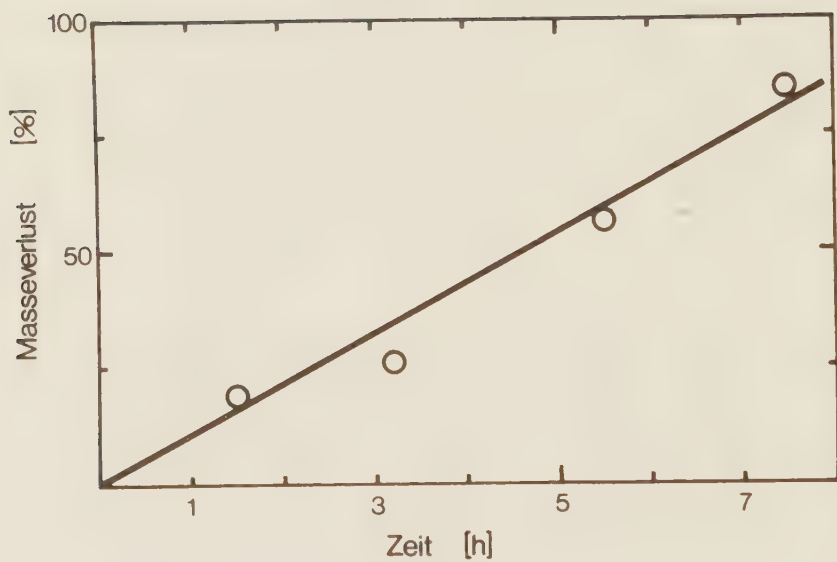


ABB. 35

Masseverlust als Funktion der Zeit bei der Auflösung
in 0,1m K_2SiO_3 bei 600°C und 3 kbar

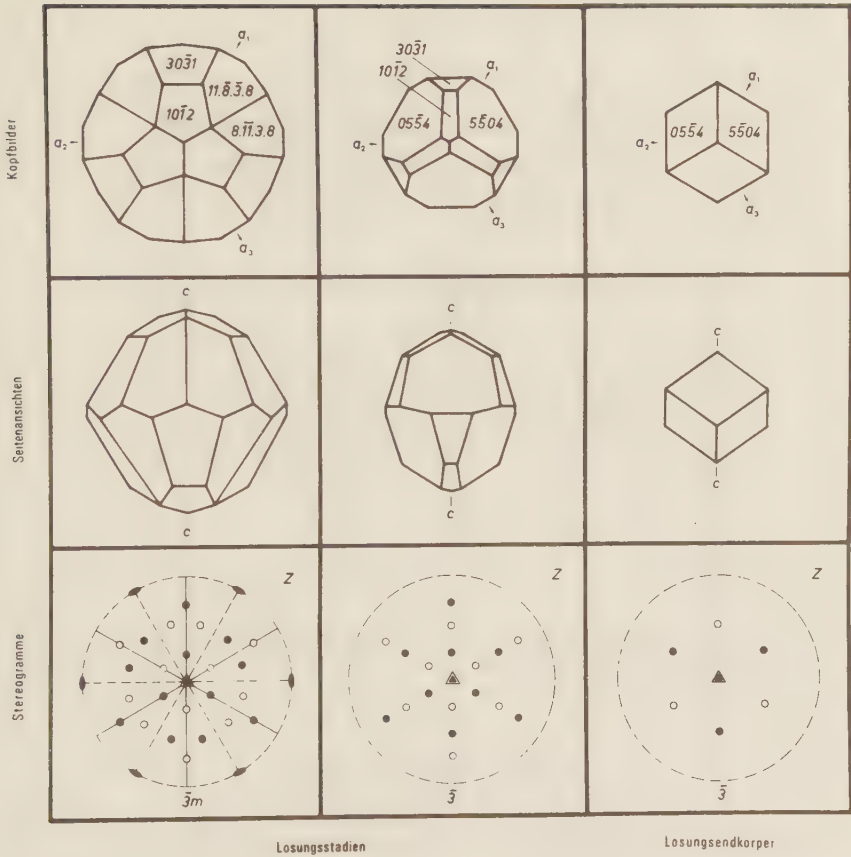


ABB. 36

Morphologie der Lösungskörper bei der Auflösung in
 $0,1\text{m K}_2\text{SiO}_3$ bei 600°C und 3 kbar

4.4.5 AUFLÖSUNG IN 0,1 m K_2CO_3

Die morphologischen Ergebnisse der Auflösung in K_2CO_3 sind in Abb. 37 dargestellt. Es entstehen Rhomboederflächen in erster und zweiter Stellung. Die kristallgeometrischen Daten lauten:

TABELLE 11

Auflösung in 0,1 m K_2CO_3 bei 600°C, 3 Kbar			
Nr.	Bravais	φ	ξ
1	$20\bar{2}3$	30°	$46^\circ 24'$
2	$\bar{5}054$	30°	$63^\circ 4'$
3	$20\bar{2}1$	30°	$72^\circ 23'$

Der Beobachtung zufolge lassen sich die Auflösungs-
geschwindigkeiten ordnen:

$$v_{\bar{5}054} > v_{20\bar{2}3}, v_{20\bar{2}1}$$

Die ausgebildeten Flächen entsprechen der Symmetrie der rhomboedrischen Klasse $\bar{3}$.

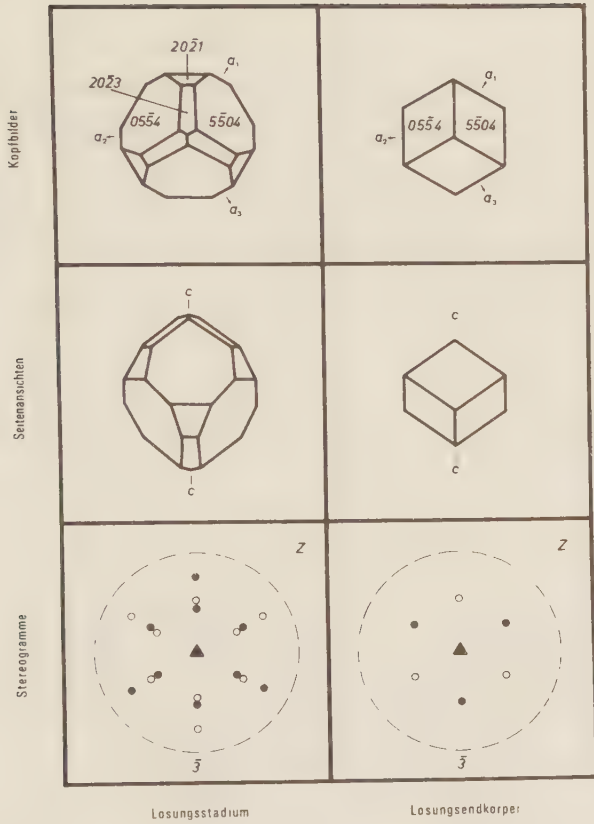


ABB. 37

Morphologie der Lösungskörper bei der Auflösung in
 $0,1\text{m K}_2\text{CO}_3$ bei 600°C und 3 kbar

4.4.6 AUFLÖSUNG IN 0,1 m KF

Die kinetischen Daten der Auflösung gehen aus Tabelle 27 hervor. Daraus ergibt sich wie in den vorangegangenen hydrothermalen Versuchen für Masseverlust pro Zeit ein linearer Anstieg der Kurve. Es trifft wiederum das, in Abschnitt 4.4.3 postulierte, über den Lösungscharakter von Korund-Einkristallkugeln in hydrothermalen Phasen Gesagte zu.

Bei der Auflösung in KF treten nur Rhomboederflächen auf. Es sind die Lagen:

TABELLE 12

Auflösung in 0,1 m KF bei 600°C, 3 Kbar			
Nr.	Bravais	φ	ϑ
1	$\bar{1}015$	30°	17°29'
2	10 $\bar{1}3$	30°	27°42'
3	$\bar{5}054$	30°	63° 4'
4	60 $\bar{6}1$	30°	83°58'

Aufgrund der Beobachtung lassen sich die Auflösungs-
geschwindigkeiten dieser Flächen wie folgt ordnen:

$$v_{\bar{5}054} > v_{\bar{1}015} > v_{10\bar{1}3}, v_{60\bar{6}1}$$

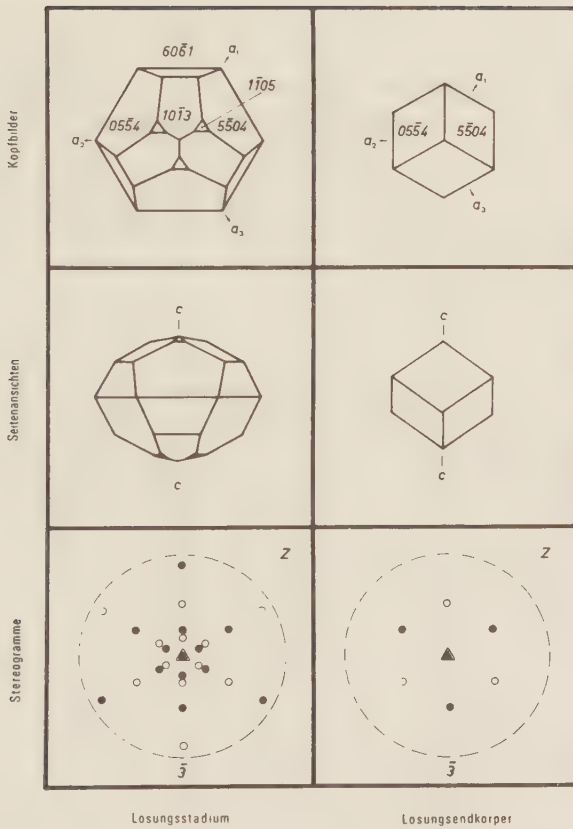


ABB. 38

Morphologie der Lösungskörper bei der Auflösung in
 0,1m KF bei 600°C und 3 kbar

4.4.7 AUFLÖSUNG IN 0,1 m NaF

Die Auflösungsergebnisse in NaF werden nur morphologisch ausgewertet. Es entstehen zwei Rhomboederflächen und ein Bereich, der aus Ätzstufen besteht. Die kristallographischen Angaben sind in Abb. 39 wiedergegeben. Ihre kristallgeometrischen Daten lauten:

TABELLE 13

Auflösung in 0,1 m NaF bei 600°C, 3 Kbar			
Nr.	Bravais	φ	ϱ
1	$\bar{5}054$	30°	$63^\circ 4'$
2	$30\bar{3}2$	30°	$67^\circ 4'$
3	$40\bar{4}5$	30°	$51^\circ 33'$
4	$10\bar{1}1$	30°	$57^\circ 35'$

Die Flächenlagen Nr. 3 und 4 sind die Stufenelemente einer nicht ausgebildeten Fläche.

Aus der Tatsache, daß der Lösungskörper von der Fläche $[\bar{5}054]$ begrenzt wird, kann geschlossen werden, daß diese Fläche die höchste Verschiebungsgeschwindigkeit aufweist.

Die Auflösung von Korund in hydrothermalen Natrium- und Kaliumfluoridlösungen ergibt den gleichen Lösungsend-

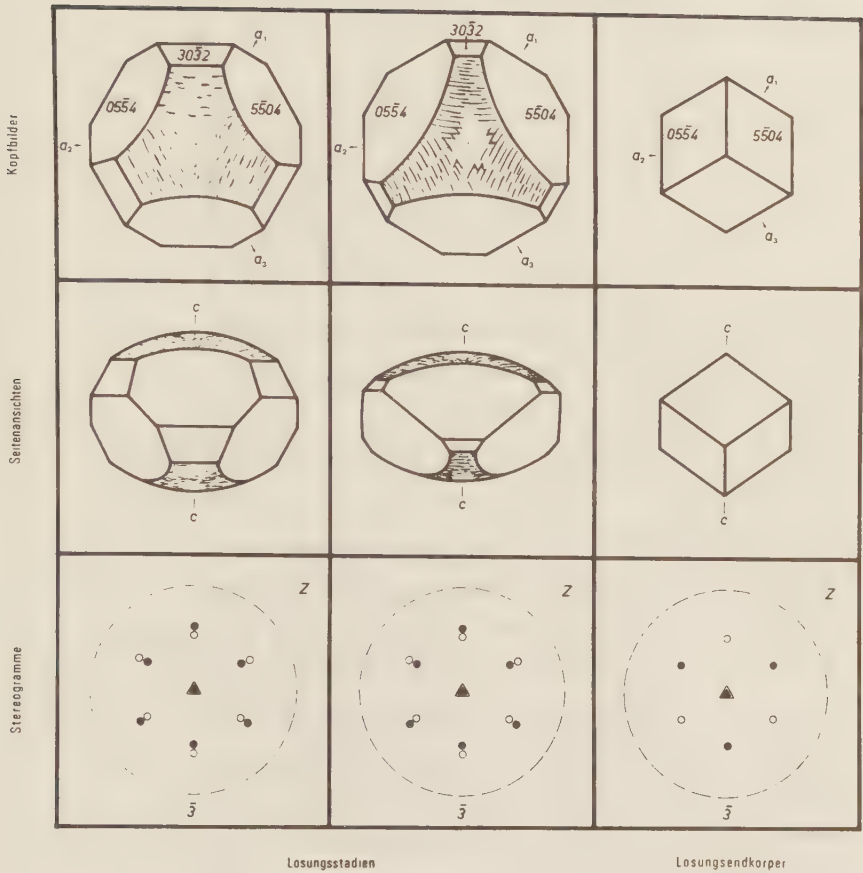


ABB. 39

Morphologie der Lösungskörper bei der Auflösung in $0,1\text{m NaF}$ bei 600°C und 3 kbar

körper. Die intermediär auftretenden Flächen sind jedoch verschieden.

4.5 AUFLÖSUNG VON KORUND-HOHLHALBKUGELN

Nach dem Prinzip der bedingten Korrespondenz nach KLEBER entsprechen L-Flächen eines Konkavkörpers den Wachstumsflächen eines Konvexkörpers. In beiden Fällen bilden sich die Flächen mit der geringsten Verschiebungsgeschwindigkeit aus. Diese stellen im allgemeinen die G-Flächen eines Kristalls dar. Zur experimentellen Bestimmung werden Hohlhalbkugeln (4 mm $\varnothing$) orientiert parallel und senkrecht $[0001]$ in Korund-Einkristallkugeln (7 mm $\varnothing$) eingeschliffen. Untersucht wird die Entwicklung von Flächenelementen in den Hohlhalbkugeln bei der Auflösung in Phosphorsäure, Schmelzen von $K_2S_2O_7$, V_2O_5 , PbO - PbF_2 und hydrothormaler Lösung von 0,1 m KF. Die gleichzeitige Voll- und Hohlhalbkugelätzung erleichtert die Indizierung der G-Flächen.

Die Daten der Hohlhalbkugelätzung sind in Tab. 14 und graphisch in Abb. 40 wiedergegeben. In Phosphorsäure treten jeweils ein Rhomboeder in erster und zweiter Stellung auf. Die Auflösung in $K_2S_2O_7$ ergibt die Basis,

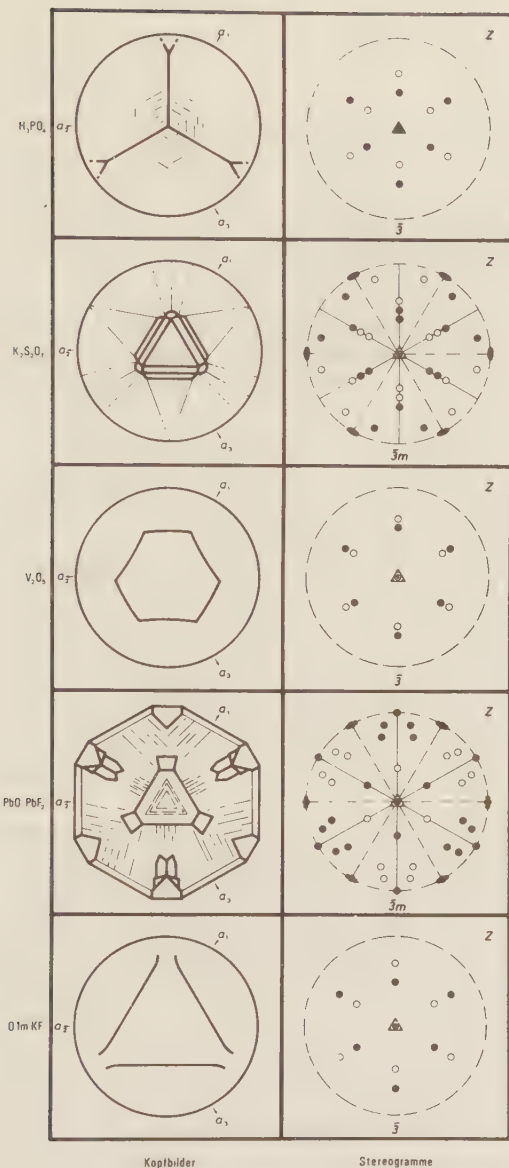


ABB. 40

Idealisiert dargestellte Kopfbilder und Stereogramme der auf (0001) geätzten Korund-Hohlhalbkugeln (4 mm Ø)

TABELLE 14

Auflösung von Hohlhalbkugeln				
Nr.	Lösungs- mittel	Temp. [°C]	Druck [bar]	Bravais
1	H ₃ PO ₄	300	-	$\bar{h}0h1$, $h0\bar{h}1$
2	K ₂ S ₂ O ₇	900	-	0001, 3mal $\bar{h}0h1$, $h0\bar{h}1$, $hkil$
3	V ₂ O ₅	950	-	0001, $\bar{h}0h1$, $h0\bar{h}1$
4	PbO-PbF ₂ (1:1 Mol)	950	-	0001, $\bar{h}0h1 > h0\bar{h}1$, 2mal $hkil$, $hh2\bar{h}0$
5	0,1 m KF	600	3000	0001, $\bar{h}0h1$, $h0\bar{h}1$

drei Rhomboeder in erster und eins in zweiter Stellung. Außerdem werden Skalenoederflächen angedeutet, die im weiteren Ätzverlauf zugunsten des Rhomboeders [$h0\bar{h}1$] verdrängt werden.

Ausgesprochen flächenreich ist die Hohlhalbkugel im Anfangsstadium der Auflösung in PbO-PbF₂ (1:1 Mol). Es bilden sich zwei zusammenhängende Ätzbereiche aus : Basis und Rhomboeder [$h0\bar{h}1$] sowie Prisma und Skalenoeder. Zwischen den Prismen [$\bar{h}0h0$] verläuft eine Kante, die sich zeitweilig zur Fläche aufweitet. Sie kann als Prisma [$hh2\bar{h}0$] gedeutet werden. Auffallend ist, daß sich die scharf begrenzten Flächen : Prisma, Rhomboeder und Skalenoeder im fortschreitenden Lösungsstadium nicht vergrößern, sondern verkleinern. Die höchste Auflösungs-

geschwindigkeit hat in Übereinstimmung mit der Vollkugelätzung das Skalenoeder bei 900°C , darauf folgt das Rhomboeder. Somit bleiben im Auflösungsprozess nur Basis und Prisma erhalten. Aus der Geometrie der geätzten Hohlhalbkugel in PbO-PbF_2 geht hervor, daß aufgrund der neuen Kantenbildung ein Rhomboeder $[\bar{h}0h1]$ und eine Pyramidenfläche $[hh2\bar{h}1]$ umrissen werden.

Bei der Auflösung in V_2O_5 und KF ist keine ausgeprägte Flächenausbildung zu beobachten. Die Hohlhalbkugelform bleibt in V_2O_5 -Schmelze weitgehend erhalten. Es hebt sich lediglich eine ditrigonale Basis ab, zu der aufgrund der Kantenbildung jeweils ein Rhomboeder $[h0\bar{h}1]$ und $[\bar{h}0h1]$ gehören. In hydrothermalen 0,1 m KF-Lösung werden ebenfalls nur die Basis und Rhomboeder in erster und zweiter Stellung angedeutet.

Von HARTMAN (110,111) und Mitarbeitern sind die G-Flächen von Korund nach der PBC-Methode berechnet worden. Die Abb. 41 zeigt ein nach den theoretischen Werten angefertigtes Modell der G-Form. Dazu gehören die Flächen:

TABELLE 15

G-Formflächen des Korund nach HARTMAN					
Miller	011	211	111	$10\bar{1}$	012
Bravais	$\bar{1}012$	$10\bar{1}4$	0001	$11\bar{2}0$	$11\bar{2}3$

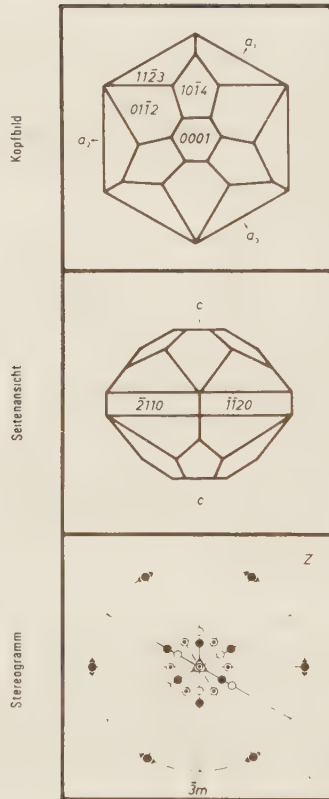


ABB. 41

Modell der Gleichgewichtsform des Korund nach den theoretisch berechneten Werten von HARTMAN (111)

Zu gleichen Ergebnissen kommen BESSIERES und BARO (112), die nach der PBC-Methode die G-Formflächen von Hämatit berechnet haben, der mit Korund isotyp ist.

Nach LACMANN (113) erhält man die L-Flächen durch Abschneiden der Ecken der G-Form. Im folgenden soll speziell das Abschneiden der Ecken von drei gleichwertigen Rhomboederflächen betrachtet werden. Die resultierende Fläche ist ebenfalls ein Rhomboeder. Die φ -Werte von G- und L-Flächen lassen sich durch die Beziehung

$$\tan \varphi_{h'O\bar{h}'1'} = 4 \cot \varphi_{\bar{h}''O''1''} \quad \text{bzw.:} \\ h':1' = 1,612 \quad 1'':h''$$

ausdrücken, wobei $\varphi_{h'O\bar{h}'1'}$ der G-Fläche und $\varphi_{\bar{h}''O''1''}$ der L-Fläche oder umgekehrt entsprechen.

Die Berechnung ergibt, daß die G-Flächen ($\bar{1}012$) und ($10\bar{1}4$) der Tab. 15 nach der oben genannten Beziehung den L-Flächen $[30\bar{3}1]$ und $[\bar{6}061]$ entsprechen. Diese Flächen treten im hydrothermalen Auflösungsprozess, und zwar in den Systemen $0,1 \text{ m K}_2\text{SiO}_3$ bzw. $0,1 \text{ m KF}$ auf. Die Basis und das Prisma ($11\bar{2}0$) werden durch Hohlhalbkugelatzung als G-Formen nach HARTMAN bestätigt. Die Pyramidenfläche ($11\bar{2}3$) läßt sich aufgrund der Hohlhalbkugelatzung nicht eindeutig indizieren, kann aber aus der Geometrie der Ätzung als $[hh\bar{2}h1]$ geschlossen werden.

5 ZUSAMMENFASSUNG UND ERGEBNISSE

Die Kinetik und Morphologie der Auflösung von Korund-Einkristall-Kugeln in 14 Lösungsmitteln wird unter verschiedenen Bedingungen untersucht und an Hand von graphischen Darstellungen erläutert, siehe Tab. 16 u. 17, S.130/1.

Aufgrund der morphologischen Ergebnisse ist zu erkennen, daß Rhomboederflächen $[\bar{h}0h1]$ fast immer größere Verschiebungsgeschwindigkeiten haben als Skalenoederflächen $[hki1]$. Die relativen Verschiebungsgeschwindigkeiten sind jedoch temperaturabhängig. Bei der Auflösung in $K_2S_2O_7$ -Schmelze werden nur bei höheren Temperaturen Skalenoederflächen ausgebildet. Korund kristallisiert in der ditrigonal-skalenoedrischen Klasse $\bar{3}m$. Der Lösungskörper dagegen weist wegen der Persistenz von Rhomboederflächen bei der Auflösung die erniedrigte Symmetrie der rhomboedrischen Klasse $\bar{3}$ auf.

Entscheidend für die Verschiedenheit der Flächenausbildung an Lösungskörpern ist das angreifende Medium. Bei allen Lösungsversuchen an Konvexkörpern von Korund bilden sich weder Prismen-, Basis- noch Pyramidenflächen aus.

Fast alle Lösungsendkörper lassen sich mit niedrig indizierten Flächen beschreiben. In hydrothermalen Phasen

tritt als Lösungsendfläche bevorzugt das Rhomboeder $[\bar{5}054]$ auf.

Aus dem Diagramm Masseverlust als Funktion der Zeit können Rückschlüsse auf das Auflösungsverhalten von Korund-Einkristallkugeln gezogen werden. Neben Kurven mit linearem Anstieg werden Kurven mit konkavem oder konvexem Anstieg beobachtet. Konkav ist der Anstieg, wenn die Einkristallkugeln partiell geätzt werden. Dieses Auflösungsverhalten ist charakterisiert durch die wesentlich höhere Verschiebungsgeschwindigkeit einer Flächenlage gegenüber allen anderen. Im Extremfall bildet sich nur eine einzige ebene (nichtgekrümmte) Flächenlage vor Erreichen des Endkörpers aus, die übrige Kugeloberfläche wird nicht angegriffen. Bei allseitiger Ätzung unterscheiden sich die Verschiebungsgeschwindigkeiten mehrerer Flächenlagen nicht wesentlich, oder es findet keine flächenspezifische Auflösung statt. Im Extremfall wird der Körper völlig gleichmäßig abgetragen und die Kugelform bleibt erhalten. Als Spezialfall der partiellen Ätzung ist die in Phosphorsäure anzusehen. Allseitige Auflösung unter Erhaltung der Kugelgestalt tritt in $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -Schmelzen auf.

Die Auflösung in Phosphorsäure ist in sechs Einzelschritten dargestellt und besonders die Art der Flächenausbildung beschrieben worden. Die ebene Abtragung der Flächen wird aufgrund der flächenspezifischen

Adsorption der kondensierten Phosphorsäure bei 300°C erklärt. Die Auflösungsgeschwindigkeit $\vec{v}$ der Rhomboederfläche $[10\bar{1}2]$ ist für 300°C berechnet worden Sie hat bei einem Verschiebungsbetrag $d_r = 9,13 \times 10^{-2}$ mm/h einen Wert von

$$\vec{v} = 36,5 \times 10^{-2} \text{ mg/mm}^2 \text{ h.}$$

Für die Masseverluste von 30 bzw. 60 Gew.-% und den Temperaturen von 700° - 900°C wird die Auflösungsgeschwindigkeit v_s in $K_2S_2O_7$ -Schmelze berechnet. Aus der Funktion $v_s = f(1/T)$ ergibt sich die mittlere Aktivierungsenergie zu

$$E_A = 33,2 \text{ kcal/Mol.}$$

In PbO-PbF-Schmelzen ergeben bei 950°C die Auflösungsgeschwindigkeiten bei einem Masseverlust von 30 Gew.-% den Wert

$$v_s = 43,2 \text{ mg/mm}^2 \text{ h.}$$

In hydrothormaler 0,1 m K_3PO_4 -Lösung liegt unter den Bedingungen 600°C und 3 Kbar der Wert bei

$$v_s = 36,7 \times 10^{-2} \text{ mg/mm}^2 \text{ h.}$$

Um eine Korrelation zwischen den beobachteten L-Formen (Konvexkugelätzung) und den zugehörigen G-Formen zu erhalten, werden in einigen Systemen Hohlhalbkugelätzungen (Konkavform) durchgeführt. Es zeigt sich erwartungsgemäß und in Übereinstimmung mit den theoretischen Berechnungen der G-Form von HARTMAN, daß die Konkavätzformen im Falle

der Schmelzen von $K_2S_2O_7$, V_2O_5 und $PbO-PbF_2(1:1)$ sowie in hydrothermalen Lösungen von 0,1 m KF stets aus Basis und Rhomboedern bestehen. In einigen Fällen treten daneben noch Prismen- $[hh\bar{2}h0]$ und Pyramidenflächen $[hh\bar{2}h1]$ auf. Lediglich die Hohlhalbkugelaätzung in Phosphorsäure ergibt ausschließlich Rhomboederflächen. Eine genaue Indizierung der auftretenden G-Flächen ist bislang nicht möglich und soll weiterer experimenteller Arbeit vorbehalten bleiben.

Die Dissertation wurde im Institut für Mineralogie der Freien Universität Berlin angefertigt. Für die Stellung des Themas sei Herrn Prof.Dr.W.Franke, vor allem aber für viele wertvolle Ratschläge und Anregungen zusammen mit Herrn Priv.-Doz.Dr.R.Heimann aufrichtig gedankt. Ebenso sei Herrn Prof.Dr.R.Lacmann für viele kritische Diskussionen an dieser Stelle Dank ausgesprochen.

TABELLE 16

Abfolge der Verschiebungsgeschwindigkeiten der Lösungsflächen bei der Auflösung von Korund-Einkristall-Kugeln in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungs- mittel	Temp. [°C]	Druck [bar]	Lösungsflächen Bravais
H ₃ PO ₄	300	-	10 $\bar{1}2$ > 10 $\bar{1}3$, 10 $\bar{1}8$
K ₂ S ₂ O ₇	<800	-	10 $\bar{1}3$ > 14.5.9.18
"	>800	-	14.5.9.18 > 10 $\bar{1}3$
V ₂ O ₅	950	-	5054
PbF ₂	950	-	10 $\bar{1}2$ > 20 $\bar{2}1$ > 3.7.10.3
PbO-PbF ₂	950	-	12 $\bar{3}1$ > 30 $\bar{3}5$ > 5054 > 4.18.14.15
10 PbO-1 PbF ₂	950	-	5054 > 12.012.1 > 10 $\bar{1}8$
K ₃ PO ₄	600	3000	20 $\bar{2}5$ > 10 $\bar{1}3$, 5054 > 5383
K ₂ HPO ₄	600	3000	5054 > 10 $\bar{1}3$, 10 $\bar{1}2$ > 20 $\bar{2}1$ > 20 $\bar{2}3$ > 11.3.8.8, 13.2.11.6
KH ₂ PO ₄	600	3000	5054 > 20 $\bar{2}1$, 10 $\bar{1}1$, 0001
K ₂ SiO ₃	600	3000	5054 > 10 $\bar{1}2$ > 30 $\bar{3}1$ > 11.3.8.8
K ₂ CO ₃	600	3000	5054 > 20 $\bar{2}3$, 20 $\bar{2}1$
KF	600	3000	5054 > 10 $\bar{1}5$ > 10 $\bar{1}3$, 6061
NaF	600	3000	5054 > 30 $\bar{3}2$

TABELLE 17

Die Winkelkoordinaten der Lösungsflächen bei der Auflösung von Korund-Einkristall-Kugeln.

RHOMBOEDERFLÄCHEN		$[h0\bar{h}l]$	(berechnet)	
10 $\bar{1}$ 8	$\varphi = 30^\circ$	$\vartheta = 11^\circ 8'$	Genauigkeit der goniometrischen Vermessung: $\pm 1^\circ$	
10 $\bar{1}$ 5	30°	$17^\circ 29'$		
10 $\bar{1}$ 3	30°	$27^\circ 42'$		
20 $\bar{2}$ 5	30°	$32^\circ 13'$		
10 $\bar{1}$ 2	30°	$38^\circ 13'$		
30 $\bar{3}$ 5	30°	$43^\circ 23'$		
20 $\bar{2}$ 3	30°	$46^\circ 24'$		
9.0. $\bar{9}$.10	30°	$54^\circ 51'$		
10 $\bar{1}$ 1	30°	$57^\circ 35'$		
50 $\bar{5}$ 4	30°	$63^\circ 4'$		
30 $\bar{3}$ 2	30°	$67^\circ 4'$		
20 $\bar{2}$ 1	30°	$72^\circ 23'$		
30 $\bar{3}$ 1	30°	$78^\circ 3'$		
60 $\bar{6}$ 1	30°	$83^\circ 58'$		
12.0. $\bar{12}$.1	30°	$86^\circ 59'$		
SKALENOEDERFLÄCHEN		$[hki\bar{l}]$		
	φ	ϑ	φ	ϑ
	(berechnet)		(gemessen)	
14.5. $\bar{9}$.18	$9^\circ 24'$	$46^\circ 4'$	$9^\circ 42'$	46°
3.7. $\bar{10}$.3	13°	$63^\circ 30'$	13°	64°
12 $\bar{3}$ 1	$10^\circ 54'$	$76^\circ 30'$	11°	76°
4.14. $\bar{18}$.15	$17^\circ 48'$	$59^\circ 54'$	$17^\circ 42'$	60°
53 $\bar{8}$ 3	$8^\circ 12'$	$74^\circ 36'$	$8^\circ 30'$	75°
11.3. $\bar{8}$.8	$14^\circ 42'$	$62^\circ 48'$	$14^\circ 54'$	63°
13.2. $\bar{11}$.6	$21^\circ 48'$	$73^\circ 39'$	$22^\circ 42'$	72°

TABELLE 18

Reaktion von Korund-Einkristall-Kugeln (4mm $\varnothing$) mit V_2O_5

Masseverlust	Zeit	Temperatur	Intervallschritt
%	Min	$^{\circ}C$	Min
2,1	10	980	10
4,3	20		
6,3	30		
8,3	40		
10,6	50		
12,6	60		
14,7	70		
16,9	80		
18,8	90		
20,7	100		
22,5	110		
7,5	30	980	30
17,1	60		
26,5	90		
34,3	120		
42,9	150		
51,1	180		
59,5	210		
66,3	240		
77,6	270		

TABELLE 19

Reaktion von Korund-Einkristall-Kugeln (4mm Ø) mit $K_2S_2O_7$

Masseverlust	Zeit	Temperatur
%	Min	°C
1,95	0,16	700
4,75	0,5	
8,44	1	
16,7	1,5	
21,2	2	
31,5	2,5	
43,4	3	
55,0	3,5	
66,3	4	
78,6	4,5	
19,3	15	800
32,2	30	
56,3	45	
68,8	60	
12,6	5	900
28,2	10	
45,8	15	
62,7	20	
79,2	25	

TABELLE 20

Auflösungsgeschwindigkeit (mg/mm^2h) bei $K_2S_2O_7$

Masseverlust	700°C	800°C	900°C
30 Gew.-%	0,467	2,34	7,0
60 Gew.-%	0,629	2,51	7,55

TABELLE 21

Reaktion von Korund-Einkristall-Kugeln (4mm Ø) mit $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

Bewegungsart	Masseverlust %	Zeit h-min	Temperatur °C
ruhend	9,23	-30	1000
	16,88	1-15	
	24,21	2-34	
	40,18	3-39	
	48,51	5-13	
	65,62	6-35	
	66,87	8-02	
	83,90	11-45	
	90,96	14-08	
zentral 50 Umdr/Min	10,91	-20	1000
	32,39	1-	
	49,94	1-30	
	53,39	2-	
	65,41	2-40	
7 mm exzentrisch 50 Umdr/Min	7,59	-10	1000
	14,11	-20	
	20,71	-30	
	36,22	1-	
	53,13	1-35	
	65,59	2-10	
	71,31	2-40	
	83,02	3-12	
	89,54	3-57	
	39,51	4-10	

TABELLE 22

Reaktion von Korund-Einkristall-Kugeln (4mm Ø)

mit PbO-PbF_2

PbO	PbF ₂	Masseverlust	Zeit	Temperatur
Mol-%	Mol-%	%	Min	°C
-	100	29,89	1,1	980
-	100	59,04	2	
-	100	71,21	2,5	
-	100	81,53	3	
50	50	8,11	1	980
50	50	14,27	2	
50	50	31,38	4	
50	50	41,88	5	
50	50	47,40	6	
50	50	55,57	7	
50	50	63,21	8	
50	50	78,30	10	
91	9	12,99	3	980
91	9	32,78	6	
91	9	48,43	9	
91	9	61,27	12	
91	9	72,56	15	

TABELLE 23

Reaktion von Korund-Einkristall-Kugeln (4mm Ø)
mit H_3PO_4

Masseverlust	Zeit	Zentraldistanz $[10\bar{1}2]$	Flächengröße
%	Tage	mm	mm^2
8	1	1,75	17,23
19	2	1,55	23,70
32	3	1,325	26,71
47,9	4	1,15	29,45
64,1	5	0,95	28,45
79,9	6	0,7	16,80

TABELLE 24

Reaktion von Korund-Einkristall-Kugeln (4 mm Ø) mit HF

Masseverlust	Zeit	Temperatur
%	Wochen	$^{\circ}\text{C}$
0,26	1	116,9
0,6	2	
0,87	3	
1,24	4	
1,64	5	

TABELLE 25

Reaktion von Korund-Einkristall-Kugeln (4 mm Ø)

mit 0,1 m K_3PO_4

Masseverlust	Zeit	Temperatur	Druck
%	Stunden	°C	Kbar
5,56	0,75	600	3
21,66	2		
24,1	3		
48,03	6,8		
86,61	9,1		

TABELLE 26

Reaktion von Korund-Einkristall-Kugeln (4 mm Ø)

mit 0,1 m K_2HPO_4

Masseverlust	Zeit	Temperatur	Druck
%	Stunden	°C	Kbar
12,39	2,1	600	3
27,0	4,25		
30,37	7		
63,33	12,1		

TABELLE 27

Reaktion von Korund-Einkristall-Kugeln (4 mm $\varnothing$)
mit 0,1 m KH_2PO_4

Masseverlust	Zeit	Temperatur	Druck
%	Stunden	$^{\circ}\text{C}$	Kbar
5,73	4,0	600	3
58,25	24,75		

TABELLE 28

Bestimmung des Reaktionsproduktes auf röntgenographischem
Weg für die Reaktion:



Die Reflexe der Ausgangsprodukte werden nicht aufgeführt.

d $\text{\AA}$	I/I ₀	d $\text{\AA}$	I/I ₀
5,5902	10	1,9012	2
4,8176	5	1,8645	10
4,3078	100	1,6675	10
3,6597	60	1,6353	2
3,4113	80	1,6169	10
3,0557	20	1,4955	5
2,9135	50	1,4784	5
2,7910	2	1,4455	5
2,6883	20	1,4142	3
2,4993	5	1,3446	1
2,2589	10	1,3073	2
2,2524	5	1,2858	1
2,1454	2	1,2650	1
1,9794	2	1,2414	2
1,9395	2		

TABELLE 29

Reaktion von Korund-Einkristall-Kugeln (4 mm Ø) mit KF

Masseverlust	Zeit	Temperatur	Druck
%	Stunden	°C	Kbar
22,98	1	600	3
44,86	2		
71,07	5		

TABELLE 30

Reaktion von Korund-Einkristall-Kugeln (4 mm Ø) mit K_2SiO_3

Masseverlust	Zeit	Temperatur	Druck
%	Stunden	°C	Kbar
18,94	1,5	600	3
25,61	3,2		
56,46	5,5		
83,6	7,5		

7 L I T E R Ä T U R

- (1) Heimann, R.
Über Kinetik und Morphologie der Auflösung
von Quarz in glasbildenden Schmelzen
Dissertation (1966) Freie Universität Berlin

- (2) Heimann, R. und Willgallis, A.
Kinetik und Morphologie der Auflösung von
Quarz I: Auflösung in wässrigen Lösungen von
HF und $(\text{NH}_4)_2\text{HF}$
N.Jb.Min. (1969) 4, 145

- (3) Heimann, R. und Franke, W.
Kinetik und Morphologie der Auflösung von
Quarz II: Auflösung in HF mit organischen
Lösungsgenossen
N.Jb.Min. (1969) 4, 161

- (4) Heimann, R. und Willgallis, A.
Kinetik und Morphologie der Auflösung von
Quarz III: Auflösung in NaF-(LiF)-Schmelzen
N.Jb.Min. (1969) 7, 305

- (5) Heimann, R. und Franke, W.
Kinetik und Morphologie der Auflösung von
Quarz IV: Auflösung in NaF- NaPO_3 -Schmelzen
N.Jb.Min. (1969) 7, 316

- (6) Heimann, R., Franke, W. und Willgallis, A.
Kinetik und Morphologie der Auflösung von
Quarz V: Auflösung in überkritischer
wässriger Phase
N.Jb.Min. (1969) 9, 413

- (7) Heimann, R., Franke, W. und Willgallis, A.
The kinetics and morphology of the
dissolution of quartz VI: Dissolution in
alkaline environments under supercritical
conditions
N.Jb.Min. (1970) 2, 74
- (8) Franke, W. und Heimann, R.
Hydrothermal dissolution reactions of
Magnesium-Aluminiumspinel in alkaline
solutions
J.Cryst.Growth (1970) 7, 97
- (9) Heimann, R., Franke, W. und Lacmann, R..
Dissolution forms of single crystal spheres
of Rutile
J.Cryst.Growth (1971) 13/14, 202
- (10) Heimann, R.
Dissolution forms of single crystal spheres
of quartz in acid alkali fluoride melts.
J.Cryst.Growth (im Druck)
- (11) Heimann, R.
Korrespondenz zwischen Wachstums- und Lösungs-
formen von Germanium
Vortrag: II DGKK (1972)
- (12) Ilter, H-G.
Zur Auflösung von polykristallinem, mehrphasi-
gem Mullit in Na_2CO_3 -Schmelze
Diplomarbeit (1971) Freie Universität Berlin,
unveröffentlicht

- (13) Siesmayer, B.
Über Kinetik und Morphologie der Auflösung
von Quarz in Na_2CO_3 -Schmelzen
Diplomarbeit (1969) Freie Universität Berlin,
unveröffentlicht
- (14) Brauns, R.
Sapphir von Ceylon und von Australien
N.Jb.Min., Geol., Pal. (1906) I, 41
- (15) Pratt, J.H.
On the crystallography of the Montana
sapphires
Amer.J.Sci. (1897) 4, 424
- (16) Bauer, M.
Über das Vorkommen der Rubine in Birma
N.Jb.Min. Geol., Pal. (1896) II, 197
- (17) Bowman, H.L.
A twin crystal of sapphire
Min.Mag. (1900) 12, 355
- (18) Goldschmidt, V. und Schröder, R.
Über Korund
Tschermaks min. petr. Mitt. (1910) 29, 461
- (19) Goldschmidt, V.M.
Krystallographische Winkeltabellen
J.Springer, Berlin (1897)
- (20) Melczer, G.
Über einige krystallographische Constanten
des Korund
Z.Krist.Min. (1902) 35, 561

- (21) Dana, J.D. und Dana, E.S.
Dana's system of Mineralogy
John Wiley & Sons, New York (1952) I
- (22) Miller, W.W.
Philips Min. (1852) 243, siehe unter
Gmelins Handbuch der anorg. Chemie (1936)
35 A , 19
- (23) Zachariasen, W.H.
The crystal structure of the sesquioxides
and compounds of the type ABO_3
Skr. Norske Videnskaps-Acad. Oslo (1928)
4, I. Math-Nat-Klasse
- (24) Pauling, L. und Hendricks, S.B.
The crystal structures of hematite and
corundum
J.Amer.Chem.Soc. (1925) 47 3, 781
- (25) Newnham, R.E. und de Haan, Y.M.
Refinement of the α - Al_2O_3 , Ti_2O_3 , V_2O_3
und Cr_2O_3 structures
Z.Krist. (1962) 117, 235
- (26) Verneuil, A.
Production artificielle du rubis par fusion
C.rend. (1902) 135, 791
- (27) Freymy, E. und Feil, A.
Sur la production artificielle du corindon,
du rubis et de differents silicates
cristallisés
C.rend.(1877) 85, 1029

- (28) Kvapil, J.
Die Wachstumsorientierung von Korundeinkristallen
Kristall und Technik (1969) 4, 2, 237
- (29) Kvapil, J.
Innere Spannungen in Korundeinkristallen I
Die Messung der Spannung
Kristall und Technik (1969) 4, 1, 117
- (30) Kvapil, J.
Innere Spannungen in Korundeinkristallen II
Der Einfluß der Temperung
Kristall und Technik (1969) 4, 1, 123
- (31) Seebach, M.
Über Ätz- und Lösungserscheinungen am Korund
N.Jb.Min., Geol., Pal. (1926) Beil.Bd. LIV, A
- (32) Scheuplein, R. und Gibbs, P.
Surface structure in corundum
I Etching of dislocations
J.Amer.Cer.Soc. (1960), 43, 9, 458
- (33) Scheuplein, R. und Gibbs, P.
Surface structure in corundum
II Dislocation structure and fracture of
deformed single crystals
J.Amer.Cer.Soc. (1962) 45, 9; 339
- (34) Alford, W.J. und Stephens, D.L.
Chemical polishing and etching techniques
for Al_2O_3 single crystals
J.Amer.Cer.Soc. (1963) 46 4; 193

- (35) Stephens, D.L. und Alford, W.J.
Dislocation structures in single crystal Al_2O_3
J.Amer.Cer.Soc. (1964) 47 2, 81
- (36) Edwards, P.L. und Huang, S.
Comparison of whisker growth sides and
dislocation etch pits on single crystal
sapphire
J.Amer.Cer.Soc. (1966) 49 3, 122
- (37) Edwards, P.L. und Happle, R.J.
Alumina whisker growth on a single crystal
alumina substrate
J.Appl. Phys. (1962) 33, 826
- (38) Schlömer, H. und Müller, F.
Bildung und Erscheinung von Versetzungsätzungen
an orientiert geschnittenen Korundkristall-
flächen
Ber.Dt.Ker.Ges. (1968) 45 1, 11
- (39) Sellers, D.J., Heuer, A.H., Rhodes, W.H. und
Vasilos, T.
Alumina crystal growth by solid state
techniques
J.Amer.Cer.Soc. (1967) 50 4, 217
- (40) Busby, T.S. und Eccles, J.
A study of the solution of single crystals
of corundum in molten glass
Glass.Tech. (1964) 5 3, 115

- (41) Busby, F.S.
The solution of refractories by molten glass.
VII. Congrès International du Verre (1965) 1, 61
- (42) Hyslop, J.F. und Gumm, R. und Biggs, H.
Some corrosion and erosion phenomena and their bearing on the macrostructure of refractories
J.Glass.Tech. (1926) 10, 405
- (43) Rosenhain, W.
Some phenomena of pot-attack
J.Soc.Glass.Tech. (1919) 3, 93
- (44) Gould, C.E.
The solution of the refractory blocks in the tank wall of a glass melting furnace
J.Soc.Glass.Tech. (1949) 33, 5
- (45) Johnson, G.H. und Badger, A.E.
Shape of refractory corrosion produced by molten glass.
Glass.Ind. (1945) 25, 404
- (46) Jebsen-Marwedel, H.
Dynaktive Flüssigkeitspaare
Glastech. Ber. (1956) 29 6, 233
- (47) Jebsen-Marwedel, H.
"Fäden" im Glas eine Folge "dynaktiven" Verhaltens von Schlieren
Glastech. Ber. (1956) 29 7, 269

- (48) Jebsen-Marwedel, H.
 Deutung der zusätzlichen Korrosion an der
 Spülkante von Glasschmelzen und durch Loch-
 fraß von Blasen als Transportvorgang durch
 permanente Umnetzung
 Glastech.Ber. (1966) 39 9, 399
- (49) Brückner, R.
 Zur Kinetik des Stoffaustausches an den Grenz-
 flächen zwischen Silikatglas- und Salzschemel-
 zen und des Stofftransports in Silikatschmelzen
 unter besonderer Berücksichtigung des Verhal-
 tens von Na_2SO_4 und seinen Zersetzungsproduk-
 ten I: Grenzflächenenergetische Ausgleichs-
 prozesse bei Stoffaustauschvorgängen
 Glastechn.Ber. (1961) 34 9, 438
- (50) Brückner, R.
 s.o. Teil II: Der Substanz Austausch zwischen
 Silikatglas- und Salzschemelzen
 Glastech. Ber. (1961) 34 11, 515
- (51) Cooper, A.R. und Kingery, W.D.
 Dissolution in ceramic systems:
 1. Molekular diffusion, natural convection
 and forced convection studies of sapphire
 dissolution in calcium aluminium silicate
 J.Amer.Cer.Soc. (1964) 47 1, 37
- (52) Shurigin, P.M. und Boronenkow, B.N.
 Kinetics of the reaction of oxides of magnesium,
 silicon and aluminium with melts in the
 ternary system $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$
 Ogneupory (1963) 12, 561

- (53) Reed, L. und Barrett, L.R.
The slagging of refractories.
I: The Controlling mechanism in refractory corrosion
Trans.Brit. Cer. Soc. (1955) 54, 671
- (54) Robinson, G.W. und Gardner R.E.
Preparation of highly dense Al_2O_3 for microscopic examination
J.Amer.Cer.Soc. (1961) 44, 418
- (55) Dawihl, W. und Dörre, E.
Über Festigkeits- und Wachstumseigenschaften von Sinterkörpern aus Al_2O_3 in Abhängigkeit von Zusammensetzung und Gefüge.
Ber.Dt.Ker.Ges. (1964) 41, 2; 85
- (56) Mc. Vickers, R.C. und Ford, S.D. und Dugdale, R.A.
Polishing and etching techniques for dense alumina
J.Amer.Cer.Soc. (1962) 45 4, 199
- (57) Nicollin, C., Lenoir, J. und Eyraud, M.C.
Etude de la dissolution de l'alumine dans la cryolithe fondue à 1300°K
Bull. Soc. Chim. France (1967) 11, 4184
- (58) Ready, D.W. und Kuczynski, G.C.
Sublimation of Aluminium oxide in hydrogen
J.Amer.Cer.Soc. (1966) 49 1, 26
- (59) Palmour III, H, Du Plessis, J.J. und Kriegel, W.W.
Microstructural features and dislocations on thermally etched sapphire surfaces
J.Amer.Cer.Soc. (1961) 44 8, 400

- (60) Heuer, A.H. und Roberts, J.P.
Thermal etching of single crystal corundum
Trans. Brit. Cer. Soc. (1966) 65 16, 219
- (61) Remeika, J.P. und Mitarbeiter
Verfahren zum Ätzen von Einkristallen
Deutsches Patentamt (1960) Auslegeschrift
1175138
- (62) Kleber, W. und Fehling, W.
Über die Kristallisation von Korund aus
Kryolith-Schmelzlösungen
Z. anorg. allg. Chem. (1965) 338
- (63) White, E.A.D.
A new technique for the production of
synthetic corundum
Nature (1961) 191, 901
- (64) Giess, E.A.
solubility and crystal growth of ZnAl_2O_4
and Al_2O_3 in molten PbF_2 solutions
J. Amer. Cer. Soc. (1964) 47 8, 388
- (65) Spezia, G.
Sull' accrescimento del quarzo
Atti. R. Acc. Sci. di Torine (1909) 44, 95
- (66) Nacken, R.
siehe unter Captured German Report (1946)
RDR DC/13/18
- (67) Buehler, E. und Walker, A.C.
Growing quartz crystals
Sci. Monthly (1949) 69, 148

- (68) Laubengayer, A.W. und Weisz, R.S.
A hydrothermal study of equilibria in the
system alumina-water
J.Amer.Chem.Soc. (1943) 65, 247
- (69) Levinson, S., Douglas, G. und Johnson, L.R.
Hydrothermal solubility of Al_2O_3 in
 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -Solution
Amer.Min. (1965) 50, 3,4; 403
- (70) Barns, R.L., Laudise, R.A. und Shields, R.M.
The solubility of corundum in basic
hydrothermal solvents
J.Phys.Chem. (1963) 67, 835
- (71) Nguyen Duc Chinh, Bernard, Marais
Hydrothermale Ätzung von Korund in
2 m Na_2CO_3
Persönliche Mitteilung (1972)
- (72) Anderson, G.M. und Burnham, C.W.
Reaction of Quartz and corundum with
aqueous chloride and hydroxide solutions
at high temperatures and pressures
Amer.J.Sci. (1967) 265, 12
- (73) Morey, G.W.
The solubility of solids in gases
Econ.Geol. (1957) 52, 225
- (74) Neuhaus, A., Heide, H.
Hydrothermaluntersuchungen im System
 Al_2O_3 - H_2O . I: Zustandsgrenzen und Stabili-
tätsverhältnisse von Böhmit, Diaspor und Korund
im Druckbereich >50 bar
Ber.Dt.Ker.Ges. (1965) 42 5, 167

- (75) Kennedy, G.C.
Phase relations in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$
at high temperatures and pressures
Amer.J.Sci. (1959) 257, 563
- (76) Matsushima, S., Kennedy, G.C., Akela, J. und
Haygarth, J.
A study of equilibrium relations in the system
 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$
Amer.J.Sci. (1967) 265, 28
- (77) Ervin, G. und Osborn, E.F.
The system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$
J.Geol. (1951) 59, 381
- (78) Knacke, O. und Stranski, I.N.
Kristalltracht und Adsorption
Z.Elektrochem. (1956) 60, 816-22
- (79) Hartman, P. und Perdok, W.G.
On the relations between structure and
morphology of crystals I.
Acta Cryst. (1955) 8, 49
- (80) Kleber, W.
Die Korrespondenz zwischen Morphologie
und Struktur der Kristalle
Naturwiss. (1955) 7,
- (81) Kleber, W.
Adsorption und Korrespondenz zwischen
Morphologie und Struktur
N.Jb. Min. (1964) 1, 1

- (82) Kleber, W.
Zur topochemischen Adsorptionstheorie der
Einkristallätzung
Z. Elektrochem. (1958) 62, 5
- (83) Treivus, E.B.
Solution forms of crystals
Kristallografiya (1963) 8, 6
- (84) Lacmann, R.
Persönliche Mitteilung (1971)
- (85) Lacmann, R., Franke, W. und Heimann, R.
Molekularkinetische Deutung der Lösungsform
von Einkristallkugeln
Chemie-Ing.Techn. (1972) 44, 15; 946-7
- (86) Bauhans, H. und Goldschmidt, V.
Über Endkörper und Lösungsgeschwindigkeit
von Flußspat
Beitr. Krist. Min. (1916) 1
- (87) Kleber, W.
Lösungsversuche an Fluorit
Jb. Min. (1932), Beilageband, 447
- (88) Himmel, H. und Kleber, W.
Ätzversuche an Konkavkörpern
1) Versuche an Hohlhalbkugeln von Fluorit
N.Jb.Min. (1935) 69 A, 42-59

- (89) Himmel, H. und Kleber, W.
 Ätzversuche an Konkavkörpern
 2) Versuche an Hohlhalbkugeln und anderen
 Konkavkörpern des Fluorit
 N.Jb.Min. (1936), 70 A, 49-64
- (90) Curie, P.
 Sur la formation des cristaux et sur les
 constantes capillaires de leurs diverses faces
 Bull.Soc.Min.France, Mineral Crist. (1885) 8,
 145; Oevres, 153
- (91) Wulff, G.
 Zur Frage der Geschwindigkeit des Wachstums
 und der Auflösung der Krystallflächen
 Z.Krist.Min. (1901) 34, 449
- (92) Wyckoff, R.W.G.
 Crystal Structures
 Interscience Publishers, Inc.; N.York (1964)
- (93) Davey, W.P.
 Precision measurements of the crystal
 structures of Al_2O_3 , Fe_2O_3 and Cr_2O_3
 Phys.Rev. (1923) 2, 21; 716
- (94) Mauguin, Ch.
 Sur la structure cristalline du corindon
 et de l'oligiste
 C.rend. (1924) 178, 785
- (95) Harrington, E.A.
 X-Ray diffraction measurements on some of the
 pure compounds concerned in the study of
 portland cement
 Amer.J.Sci. (1927) 5, 213; 467

- (96) Ulrich, F.
Note on the crystal structure of the
corundum - hematite group
Norsk.Geol.Tidssk. (1925) 8, 115
- (97) Krebs, H.
Grundzüge der anorganischen Kristallchemie
Ferd. Enke, Stuttgart (1968)
- (98) Schumann, H.
Ein Goniometer mit Mikroskop-Optik
Leitz Mitt. Wiss. Tech. (1966) III, 6; 165
- (99) Thilo, E. und Sauer, R.
Der Verlauf und die Produkte der Entwässerung
der Monophosphorsäure H_3PO_4
J.pr. Chem. (1957) 4, 324
- (100) Gerber, A.B. und Miles, F.T.
Determination of Ortho-, Pyro-, and
Metaphosphoric Acids
Ind.Engg.Chem. Anal. Edit. (1930) 10, 519
- (101) Berthelot und André
Transformation de l'acide pyrophosphorique
C.rend. (1896) 123, 776
- (102) Walton, J.H. und Stark, H.M.
Studies on phosphoric acid
J.Phys.Chem. (1930) 34, 359
- (103) Bell, R.N.
Composition of strong phosphoric acid
Ind. Engg.Chem. (1948) 40, 8; 1464

- (104) Durgin, C.B., Lum, J.H. und Malowan, J.E.
Characteristics of strong phosphoric acids
Chem. Met. Engg. (1937) 44, 721
- (105) D'Yvoire, F.
Sur les polyphosphates à longues chaînes
et les métaphosphates d'aluminium et de fer
trivalent
C.rend. (1960) 251, 2182
- (106) Penfield, S.L.
Über die Anwendung der stereographischen
Projection
Z.Krist.Min. (1902) 35, 2
- (107) Tertsch, H.
Die stereographische Projektion in der
Kristallkunde
Verl. f. angew. Wissensch. Wiesbaden (1954)
- (108) Goldschmidt, V., Himmel, H. und Müller, K.
Kursus der Kristallometrie
Berlin (1934)
- (109) Heimann, R.
An experimental approach of the replacement
of quartz by feldspar
N.Jb.Min. (1972) 2, 62
- (110) Hartman, P.
Struktur und Morphologie des Korund
Acad.Nauk USSR (1962) 672
- (111) Hartman, P.
Persönliche Mitteilung

- (112) Bessi res, J. und Baro, R.
Determination de la forme d'equilibre
de cristaux d'h matite α -Fe₂O₃
- (113) Lacmann, R.
DFG-Colloquium: Physik und Chemie
der Grenzfl chen (9.-11. Okt. 1972)
Erlangen, Ber. S. 43

LEBENS LAUF

15. Juni 1944 in Lötzen/Ostprien geboren
Eltern: Franz-Joseph Siesmayer
Hildegard Siesmayer, geb. Zeidler
- Sept. 1950 bis März 1956 Besuch der 15. Grundschule in Berlin 65
- April 1956 bis März 1958 Besuch der 1. Oberschule
Technischen Zweiges in Berlin 65
- April 1958 bis Febr. 1963 Besuch des Lessing-Gymnasiums in Berlin 65
18. Febr. 1963 Reifeprüfung
2. Mai 1963 Immatrikulation an der Math.-Nat. Fakultät
der Freien Universität Berlin
im Hauptfach Chemie
5. April 1966 Fachrichtungswechsel von Chemie
auf das Hauptfach Mineralogie
18. Mai 1966 Diplom-Vorprüfung in Mineralogie
mit der Gesamtnote "gut"
30. Mai 1969 Diplomprüfung in Mineralogie mit der
Gesamtnote "sehr gut"
Thema der Diplomarbeit:
"Über Kinetik und Morphologie der Auf-
lösung von Quarz in Natriumkarbonat-
schmelzen"
1. April 1971 Anstellung als Wiss. Assistent im In-
stitut für Mineralogie der Freien Uni-
versität Berlin
6. August 1971 Eheschließung mit der Kinderkranken-
schwester Luitgard Hinz aus Berlin
7. März 1972 Geburt des Sohnes Manuel

